

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 239, Heft 3

6. Oktober 1938

Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. III.

Von W. SCHRÖDER

II. Über die Doppelsulfatbildung zwischen Natrium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. 2.

(Die Polytherme des ternären Systems $\text{BeSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ zwischen 0° und 100°)

(Mitbearbeitet von H. HOMPECH und P. MIRBACH)

Mit 9 Abbildungen im Text¹⁾

Die Vitriole bilden mit dem Natriumsulfat in Gegenwart der wäßrigen Lösung die für sie sehr charakteristischen DS.-Typen Astrakanit (1:1:4), Löweit (1:1:2) und Vanthoffit (1:3). Auf Grund eines zusammenfassenden Vergleichs der Existenzbereiche der Sulfathydrate der einzelnen Vitriolbildner mit denen ihrer DS.e konnten wir eingangs unserer ersten Veröffentlichung über das ternäre System $\text{BeSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ²⁾ hervorheben, daß zwischen dem Hydratwassergehalt der Vitriole und der Art ihrer Doppelsaltbildung Beziehungen in folgendem Sinne bestehen: Der Astrakanit erweist sich nur in den ternären Systemen derjenigen Vitriole als stabil, die als Hexa- oder Heptahydrat beständig sind; er wird entsprechend bei tieferen Temperaturen wahrscheinlich auch vom Mangan gebildet, fehlt dagegen beim Kupfer und Kadmium. Über das Verhalten der Sulfate des zweiwertigen Chroms und Vanadiums in Na-haltigen Lösungen liegen noch keine Untersuchungen vor. Der wasserärmere Löweit ist bisher nur von den Metallen Magnesium, Eisen, Mangan, Kupfer und Kadmium gefunden worden. Sein Ausbleiben in den Systemen, die neben Natriumsulfat und Wasser die Sulfate des Nickels, Kobalts und Zinks enthalten, wird jedoch wahrscheinlich nur auf das Fehlen der nötigen Keime zurückzuführen sein. Metastabile Überschreitungen von oft überraschendem Ausmaße

¹⁾ Es werden folgende Abkürzungen gebraucht: Na = Na_2SO_4 , Be 2 = $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaO = Thenardit, 1:3 = $\text{BeSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, Vanthoffit = V., Doppelsulfat = DS., Bodenkörper = BK., Versuchssystem = VS., Löslichkeitspunkt = LP., Löslichkeitskurve = LK., Dichtekurve = DK.

²⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 39.

sind ja, wie wir vor kurzem¹⁾ noch an dem krassen Beispiele des DS.es $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ besonders augenfällig zeigen konnten und wie auch im folgenden wiederum klarzustellen sein wird, bei den Hydraten und DS.en der Sulfate mehrwertiger Elemente nichts Seltenes. Die fraglichen Systeme werden wir demnächst, wenn notwendig unter Zuhilfenahme fremder Löweitkeime, daraufhin näher überprüfen, ob nicht auch in ihnen der Kieserit in normaler Weise an den Löweit anstatt an den Astrakanit grenzt. Als Entwässerungsprodukt des Astrakanits tritt der Löweit bei um so tieferer Temperatur auf, je früher das benachbarte Vitriolhydrat abbaut, d. h. je eher der Kieserit stabil wird und je niedriger der Wassergehalt des nächst höheren stabilen Vitriolhydrats ist. Der Vanthoffit, der aus dem Löweit durch Ersatz seiner beiden Hydratwassermoleküle durch je ein Molekül Na entsteht und dessen Feld entsprechend zwischen das des Thenardits und Löweits gelagert ist, erscheint bei den typischen Vitriolen fast gleichzeitig mit dem Löweit, und zwar liegt die unterste Spitze seines sich nach oben hin keilförmig erweiternden Existenzbereichs durchweg sehr nahe der untersten Temperatur des stabilen Auftretens des zugehörigen Kieserits. Eine sichere Voraussage, welche DS.e für das Beryllium beim Bestehen näherer verwandtschaftlicher Beziehungen zu den Vitriolbildnern zu erwarten sind, läßt sich kaum geben, da das Beryllium völlig abweichend von diesen in dem hier bearbeiteten Temperaturgebiet $0-100^\circ$ nicht in den für sie charakteristischen Hydratstufen, als 7H, 6H und 1H, auftritt, sondern als 4H und 2H. Wohl berechtigt die Tatsache, daß sich das Kupfer, Mangan, Eisen und Kadmium in ihrer DS.-Bildung mit dem Na glatt den übrigen Vitriolbildnern anreihen, obwohl ihre Sulfate in ungewöhnlichen Zwischenhydratstufen beständig sind, zu der Vermutung, daß das Be, wenn es überhaupt Analogie zu den Vitriolbildnern zeigen sollte, keinen Astrakanit liefern wird, wohl einen Löweit und vielleicht auch einen Vanthoffit.

Wie wir bereits in unserer ersten Arbeit über das Na-haltige System berichteten, hatte unsere Suche nach einer 1:1-Verbindung des Löweittyps in dem Temperaturgebiet $0-60^\circ$ mit einem vollständigen Mißerfolge geendet. Obgleich wir die isothermischen Mischungsverhältnisse mit einer genügenden Zahl von Systemen völlig erfaßt und eine etwaige Umwandlung der festen Phasen monatelang abgewartet hatten, konnten als BK. nur die einfachen Sulfate gefunden werden, so daß es fast schien, als ob das Beryllium

¹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938), 209; 238 (1938), 305.

überhaupt nicht zu einer DS.-Bildung mit dem Na befähigt wäre. Das Fehlen jeglicher 1:1-Verbindung ist um so auffallender, als gerade dieses Molekularverhältnis bei den Na-DS.en auch höherwertiger Metalle überaus häufig zu finden ist.

Im folgenden werden wir darüber berichten, wie unsere Untersuchungen bei höheren Temperaturen den Beweis für die Verwandtschaft des Berylliums zu den Vitriolbildnern in der DS.-Bildung doch erbrachten. Bei der experimentellen Durchführung der Versuche gingen wir in der gleichen, in der ersten Abhandlung bereits skizzierten Weise vor. Wenn nicht anders betont, wurden die VS.e mit dem von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, G. m. b. H., Görlitz, gelieferten, besonders gereinigten Be 4-Sonderpräparat und mit im Trockenschrank bei 100° entwässertem Natriumsulfat pro analysi der Firma E. Merck, Darmstadt, angesetzt. Aus den früher schon angeführten Gründen haben wir zur genauen Ermittlung der Zusammensetzung der festen Phasen auch hier wieder die indirekte Restmethode benutzt, die BK. also nur rasch auf vorgewärmten Glasfildertiegeln abgenutscht. Die Zusammensetzung der festen Salze ergibt sich somit aus den Schnittpunkten der von dem zugehörigen Kurvenaste auslaufenden „Restlinien“, d. h. der von den Punkten der gesättigten Lösungen durch die des abgetrennten „Restes“, also des nicht vollständig von der Mutterlauge befreiten BK.s, gezogenen Geraden. Nur die in den binären Randsystemen vorliegenden festen Phasen wurden direkt analysiert, also nach dem Abnutschen zwischen Filtrierpapier sorgfältig abgepreßt und an der Luft getrocknet. Die beiden im Gemisch vorliegenden Sulfate haben wir wieder analytisch derart voneinander getrennt, daß wir einmal das Beryllium nach der von uns überprüften, sehr zuverlässigen ČUPR'schen Methode¹⁾ als Ammoniumphosphat ausfällten und durch Glühen in Pyrophosphat überführten, ferner das gesamte Sulfat durch 1½ stündiges Glühen des Trockenrückstandes der Proben bei 425° wasserfrei gewannen, so daß sich der Gehalt an Na aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge an wasserfreiem Sulfat und der sich berechnenden Menge BeSO_4 indirekt ermitteln ließ.

In der beschriebenen Weise haben wir zunächst bei 75° die isothermischen Gleichgewichtsverhältnisse erforscht und hierbei sofort die überraschende Feststellung gemacht, daß der gesuchte, für die Vitriolbildner so charakteristische Vanthoffit bei dieser Temperatur

¹⁾ V. ČUPR, Z. analyt. Chem. 76 (1929), 174.

Tabelle 1
Das System $\text{BeSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 75°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% Na	x	m		% Be	% Na	x	m	
1	16	—	30,36	0	18,08	1,2729	—	99,78	0	0,017	NaO
2	44	3,16	29,20	12,76	15,93	1,2989	0,78	82,30	1,26	1,604	NaO
3	40	7,54	27,81	26,82	13,41	1,3345	0,33	95,86	0,46	0,312	NaO
4	41	12,68	26,25	39,51	11,09	1,3798	2,39	86,54	3,60	0,972	NaO
5	18	14,40	25,82	42,98	10,41	1,3938	4,86	74,64	8,09	1,991	NaO
6	39	16,41	25,12	46,90	9,74	1,4115	1,88	91,90	2,69	0,519	NaO
7	32	17,05	24,88	48,08	9,55	1,4156	5,23	76,07	8,50	1,772	NaO
8	38	19,95	24,21	52,70	8,60	1,4421	4,20	84,63	6,28	0,974	NaO
9	35	18,07	24,75	49,66	9,16	1,4229	9,25	76,93	13,97	1,215	NaO u. 1:3
10	45	18,16	24,61	49,94	9,18	1,4253	19,25	67,11	27,94	1,154	1:3
11	29	18,59	23,94	51,22	9,23	1,4226	19,48	71,75	26,85	0,705	1:3
12	30	21,02	22,13	56,22	8,87	1,4280	20,02	68,51	28,31	0,950	1:3
13	43	22,70	20,87	59,51	8,63	1,4346	20,41	64,59	29,93	1,283	1:3
14	19	23,31	20,59	60,46	8,49	1,4375	21,55	49,70	36,96	2,876	1:3
15	48	25,39	19,23	64,09	8,15	1,4439	22,01	57,71	34,02	1,828	1:3
16	26	26,63	18,75	65,75	7,86	1,4492	23,03	50,34	38,20	2,576	1:3
17	25	28,90	17,32	69,28	7,52	1,4638	23,98	50,21	39,23	2,462	1:3
18	39	31,23	15,97	72,52	7,15	1,4791	23,60	59,77	34,79	1,430	1:3
19	49	32,47	15,45	73,99	6,92	1,4880	24,50	55,46	37,40	1,783	1:3
20	28	33,35	14,97	75,06	6,78	1,4946	23,52	62,01	33,90	1,216	1:3
21	60	35,82	13,42	78,29	6,47	1,5128	42,81	28,12	67,28	2,665	1:3 u. Be 4
22	51	35,91	13,35	78,41	6,46	1,5143	48,90	14,50	82,00	3,580	1:3 u. Be 4
23	61	36,42	10,29	82,73	7,06	1,4778	58,75	0,27	99,65	4,054	Be 4
24	20	36,94	8,00	86,18	7,49	1,4576	53,25	2,28	96,94	4,722	Be 4
25	29	38,01	4,11	92,60	8,22	1,4232	57,11	0,34	99,54	4,325	Be 4
26	21	38,58	2,65	95,17	8,45	1,4084	57,81	0,26	99,68	4,216	Be 4
27	34	38,96	—	100	9,14	1,3855	59,21	—	100	4,018	Be 4

auf breitem Felde stabil auftritt. Mit dem so erbrachten Nachweis der Existenzfähigkeit eines bisher völlig unbekannten Be-Vanthoffits wird zum ersten Male die Verwandtschaft dieses Elements in seiner DS.-Bildung zu den Vitriolbildnern experimentell belegt. Es ist zwar früher mehrfach behauptet worden, das Beryllium wäre auch zur Schönitbildung befähigt, doch stützte man sich hierbei auf die zweite irrige Annahme, daß sein Sulfat wie die Vitriole auch mit 6 und 7 Molekülen Kristallwasser stabil aufzutreten vermöchte. Daß diese höheren Hydrate des Be.s nicht existenzfähig sind, haben wir früher¹⁾ schon klargelegt. Entsprechend ist auch bisher ein Be-Schönit noch nicht experimentell gefunden worden und, wie wir demnächst an den zugehörigen ternären Systemen sicherstellen werden, nicht nachweisbar. Die bei 75° erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind in

¹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg allg. Chem. 239 (1938), 39; 228 (1936), 132.

Tabelle 1 in Gewichtsprozenten und in der JÄNECKE'schen xm -Berechnung angegeben und werden von Abb. 1 graphisch veranschaulicht. Außer in Abb. 7 ist in den Diagrammen auf der linken Koordinate jeweils m , d. h. die Anzahl Wassermoleküle, die auf ein Mol des wasserfreien Salzes, bzw. Salzgemisches kommen, aufgetragen, auf der rechten Koordinate Δ , d. h. die auf Wasser von 4° bezogene Dichte der gesättigten Lösungen, und auf der Abszisse in den Abb. 7 und 8 t , d. h. die Temperatur, in den übrigen x , d. h.

die Be-Komponente des Mischungsverhältnisses der wasserfreien Salze in Molzahlen, deren Summe stets gleich 100 gesetzt wird. Die Löslichkeitskurven sind ausgezogen, die Dichtekurven gestrichelt eingezeichnet und die LP.e durch Kreuzchen, die DP.e durch Kreischen gekennzeichnet. Daß sich die Restlinien genau in den der Zusammensetzung der festen Phasen entsprechenden Punkten schneiden, zeugt einmal von der

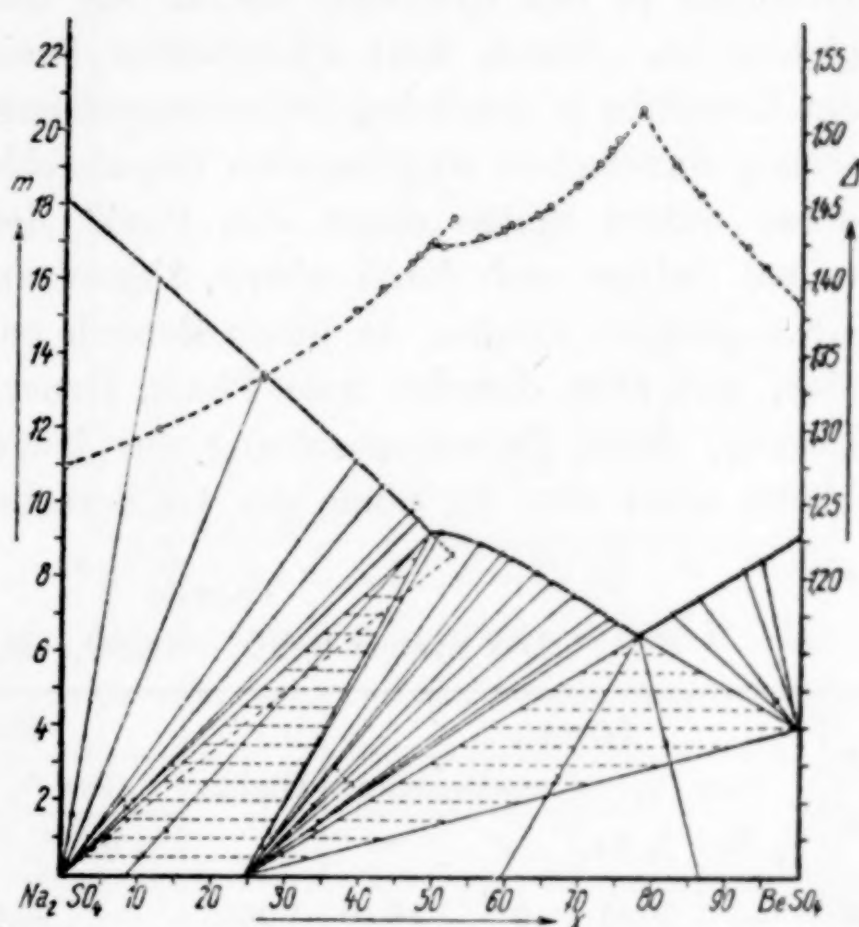


Abb. 1. Das System $\text{BeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 75°

Sicherheit unserer Analysenverfahren und beweist gleichzeitig, daß in allen VS.en nach der langen Zeit des Rührens, die wir ihnen zur Erreichung des wahren Sättigungsgleichgewichtes gönnten, in der Umwandlung begriffene feste Phasen nicht mehr vorlagen. Nach unseren Gleichgewichtsbefunden bei 75° ist der V. bei dieser Temperatur in Na-Lösungen von 13,5—24,7%, also über den gesamten, zwischen 50 x und 78 x liegenden Salzmischungsbereich beständig. Er bildete sich ferner in diesem Gebiet in allen VS.en aus den angesetzten einfachen Sulfaten von selbst. Um so auffallender mußte demgegenüber erscheinen, daß wir bei 60°, also nur 15° tiefer, in der Nähe des Schnittpunktes der Kurvenäste der beiden Komponenten trotz längerer Rührdauer seinerzeit keine Spur einer DS.-Bildung hatten nachweisen können.

Verbindet man die Punkte, welche den an zwei Salzen gesättigten Lösungen zugehören, also die Schnittpunkte der LK.en, mit den die Zusammensetzung der beiden Nachbarsalze wiedergebenden Punkten wie auch diese unter sich durch Gerade, so grenzen diese die in den Abb. 1—5 durch Querstrichelung hervorgehobenen Dreiecke ab, in deren Bereich alle nur denkbaren „Reste“ der Zweisalzpunkte liegen müssen. In diesen Gebieten wechselt also nur das Mischungsverhältnis der festen Salze, während die Zusammensetzung der Lösungen in den Systemen überall die durch die Spitze gegebene gleiche ist. Durch diese schraffierten Dreiecke, deren Grundlinien den Eutektika in den Schmelzdiagrammen entsprechen, werden die keilförmig dazwischen eingelagerten Einsalzfelder voneinander getrennt, deren untere Spitze durch den Punkt der Zusammensetzung des reinen Salzes und deren obere Abgrenzung durch die zugehörige LK.e gebildet werden. In ihrem Bereich enthalten alle Systeme nur eine, und zwar dieselbe feste Phase, ferner neben dem Dampf eine Lösung, deren Zusammensetzung nur längs einer Restlinie gleichbleibt, sonst aber im Sinne der LK.e variieren kann.

Tabelle 2
Das System $\text{BeSO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 86°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% Na	x	m		% Be	% Na	x	m	
28	26	—	30,01	0	18,40	1,2615	—	99,68	0	0,025	NaO
29	29	2,94	29,18	11,99	16,13	1,2901	0,50	86,29	0,85	1,195	NaO
30	37	8,61	28,01	29,36	12,60	1,3432	2,87	75,50	4,89	2,149	NaO
31	39	11,71	27,18	36,90	11,20	1,3729	3,24	79,30	5,23	1,644	NaO
32	35	15,01	26,53	43,34	9,84	1,4050	2,61	86,89	3,91	0,915	NaO
33*	25	18,53	25,96	49,10	8,58	1,4352	6,32	74,90	10,24	1,774	NaO
34	40	15,54	26,43	44,28	9,64	1,4122	11,73	69,51	18,57	1,732	NaO u. 1:3
35	41	15,64	26,41	44,46	9,61	1,4130	18,21	60,59	28,89	1,961	1:3
36	39	17,30	25,02	48,32	9,40	1,4154	18,73	60,71	29,43	1,884	1:3
37	49	22,36	21,95	57,93	8,41	1,4348	20,51	59,90	31,64	1,762	1:3
38	50	28,87	18,42	67,94	7,23	1,4640	22,12	64,39	31,72	1,128	1:3
39	48	31,93	16,94	71,81	6,71	1,4832	25,17	51,86	39,63	2,109	1:3
40	49	39,61	13,34	80,05	5,55	1,5624	38,40	37,10	58,30	2,170	1:3 u. Be ⁴
41	56	39,70	13,31	80,13	5,53	1,5633	46,38	19,03	76,68	3,335	1:3 u. Be ⁴
42	51	40,13	10,21	84,14	6,07	1,5229	56,56	1,48	98,09	4,243	Be ⁴
43	47	41,11	5,72	90,67	6,84	1,4711	57,79	0,58	99,26	4,169	Be ⁴
44	41	41,41	4,01	93,33	7,17	1,4510	54,21	1,12	98,48	4,733	Be ⁴
45	36	41,88	2,62	95,59	7,39	1,4365	54,46	0,67	99,10	4,762	Be ⁴
46	37	42,14	—	100	8,01	1,4100	59,05	—	100	4,042	Be ⁴

Unsere Untersuchungsergebnisse bei 86° und $99,5^\circ$ die von den Tabellen und Abb. 2 und 3 wiedergegeben werden, zeigen, daß

sich das Existenzgebiet des V.s, soweit es an die Felder des NaOs und Be4s angrenzt, mit steigender Temperatur nach beiden Seiten hin verbreitert. Dem Be2 gegenüber, das ja, wie wir bereits in der ersten Arbeit dieser Untersuchungsreihe¹⁾ berichtet haben, in rein wäßriger Lösung schon von ungefähr 90° ab als BK. stabil wird, verliert dagegen das 1:3-DS. seinerseits an Feld. Auch bei diesen Temperaturen bildete sich der V. aus den angesetzten Einzelsalzen ohne künstliche Anregung, und nur selten, so in VS. 33 bei 86° und den VS.en 51 und 52 bei $99,5^\circ$, zeigten sich Überschreitungen des Thenardits. Löweit hingegen konnte auch bei diesen hohen Temperaturen in keinem VS. nachgewiesen werden. Immerhin bestand die Möglichkeit, daß bei 100° vielleicht doch ein kleines Gebiet seines stabilen Auftretens vorhanden und die spontane Keim-

¹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 141.

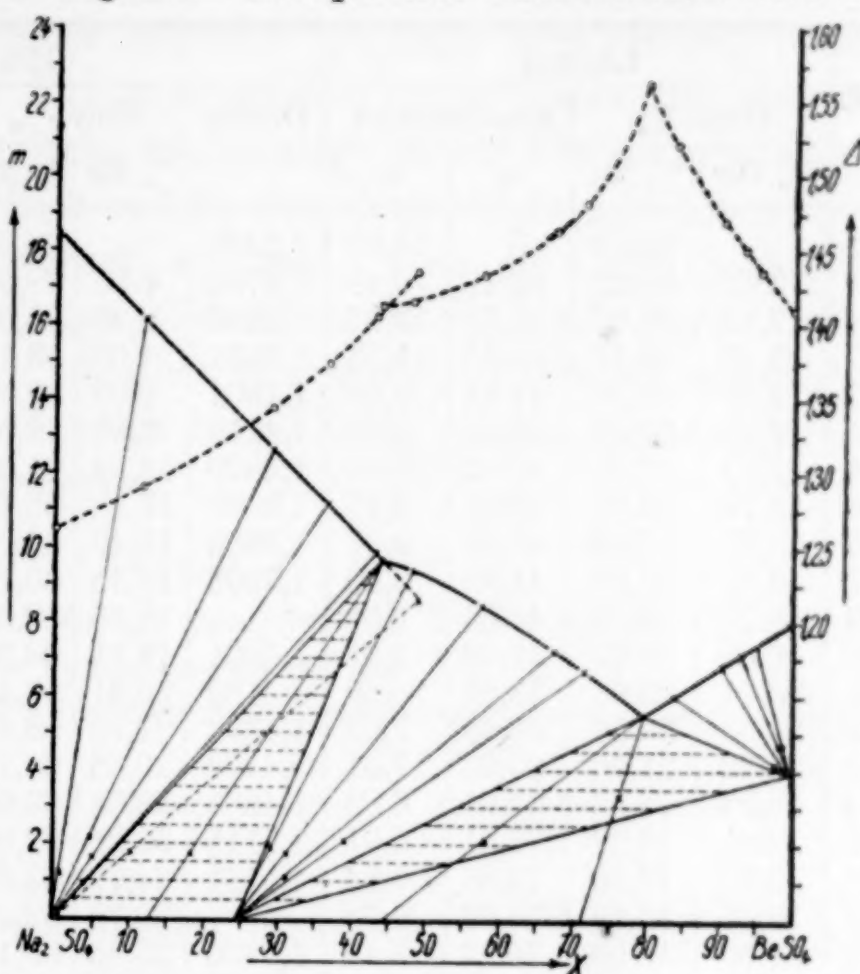


Abb. 2. Das System $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 86°

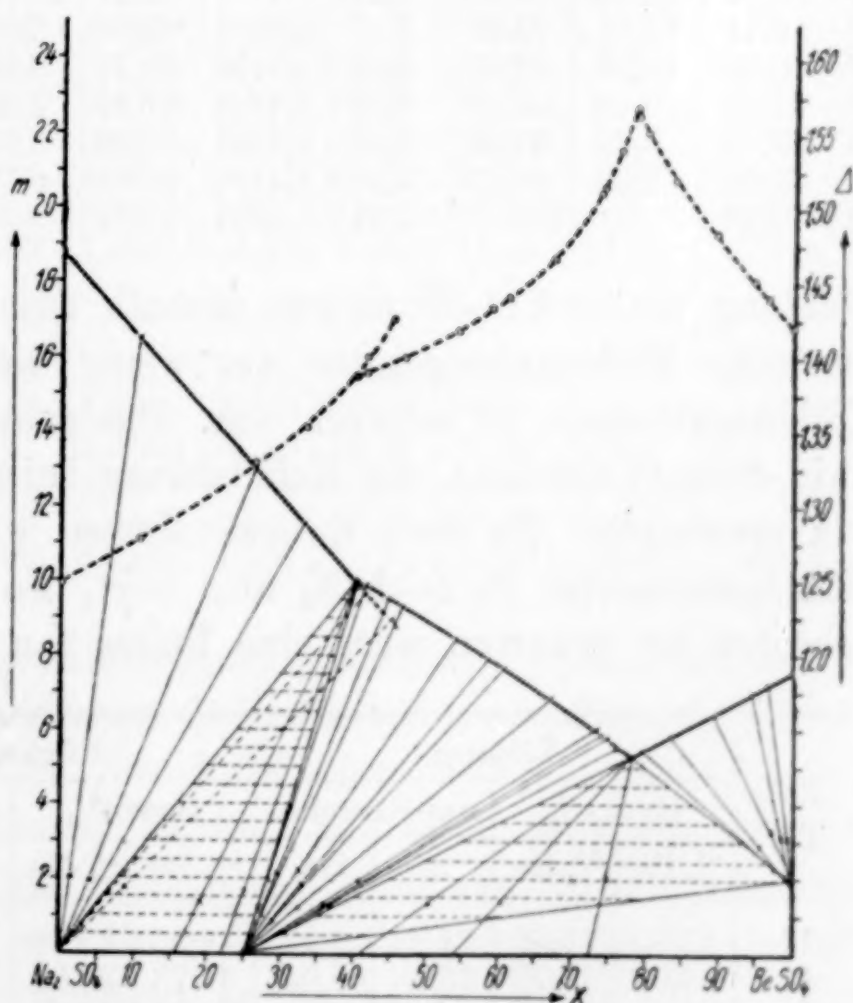


Abb. 3. Das System $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei $99,5^\circ$

Tabelle 3
Das System $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei $99,5^\circ$

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% Na	x	m		% Be	% Na	x	m	
47	27	—	29,68	0	18,67	1,2480	—	99,84	0	0,012	NaO
48	19	2,53	29,22	10,48	16,48	1,2791	0,83	78,68	1,41	2,024	NaO
49	26	7,54	28,66	26,23	12,94	1,3298	2,46	78,00	4,09	1,893	NaO
50	30	10,29	28,18	33,05	11,53	1,3521	1,00	93,12	1,43	0,491	NaO
51	15	14,45	27,76	41,31	9,64	1,4001	2,03	89,50	2,97	0,724	NaO
52	14	16,52	27,28	45,01	8,93	1,4257	5,41	76,01	8,78	1,758	NaO
53	34	13,67	27,68	40,03	10,02	1,3870	12,59	71,99	19,13	1,367	NaO u. 1:3
54	36	13,70	27,75	40,01	9,97	1,3880	16,18	65,13	25,14	1,693	NaO u. 1:3
55	25	13,81	27,65	40,32	9,97	1,3862	18,40	67,04	27,06	1,248	1:3
56	27	14,31	27,23	41,55	9,90	1,3902	17,75	60,79	28,30	1,995	1:3
57	29	15,78	26,51	44,60	9,51	—	18,35	59,08	29,56	2,120	1:3
58	28	16,68	25,97	46,46	9,32	1,4001	19,11	68,53	27,36	1,032	1:3
59	31	20,71	23,98	53,86	8,39	1,4189	20,21	56,45	32,61	2,197	1:3
60	12	23,35	22,58	58,30	7,87	1,4333	21,10	58,43	32,80	1,856	1:3
61	17	24,82	21,76	60,67	7,61	1,4402	20,65	68,77	28,88	0,863	1:3
62	24	29,32	19,53	67,01	6,82	1,4665	22,51	62,97	32,58	1,226	1:3
63	22	34,51	16,97	73,31	6,01	1,5115	26,21	52,08	40,49	1,955	1:3
64	26	35,27	16,86	73,86	5,84	1,5151	24,77	59,89	35,85	1,295	1:3
65	27	36,01	16,29	74,92	5,79	—	26,79	52,25	40,94	1,867	1:3
66	21	37,55	15,96	76,07	5,49	1,5400	25,56	59,10	36,89	1,291	1:3
67	25	39,51	14,93	78,14	5,25	1,5682	36,11	47,66	50,59	1,326	1:3 u. Be 2
68	29	39,56	14,88	78,23	5,25	1,5626	44,06	39,04	60,39	1,351	1:3 u. Be 2
69	17	39,70	14,66	78,54	5,27	—	52,21	23,74	74,84	2,009	1:3 u. Be 2
70	32	39,71	13,71	79,66	5,45	1,5511	69,87	2,20	97,72	2,279	Be 2
71	27	40,58	10,87	83,49	5,82	1,5199	63,37	3,88	95,68	2,883	Be 2
72	31	41,85	6,79	89,30	6,39	1,4844	61,97	2,32	97,29	3,270	Be 2
73	30	42,71	3,48	94,32	6,93	1,4521	63,86	1,21	98,63	3,147	Be 2
74	36	42,91	2,02	96,65	7,23	1,4407	65,01	0,48	98,45	3,078	Be 2
75	32	43,70	—	100	7,51	1,4201	73,34	—	100	2,120	Be 2

bildung dieses 1:1-DS.es nur deshalb unterblieben war, weil seine unterste Bildungstemperatur nur wenig tiefer lag und somit seine Bildungstendenz zu schwach war. Um ganz sicher zu gehen, haben wir deshalb versucht, die Keimbildung bei noch höherer Temperatur zu erzwingen. Zu dem Zwecke setzten wir zu beiden Seiten des Zweisalzpunktes Be 2—1:3, also dort, wo eine Löweitbildung am ehesten zu erwarten war, eine Reihe von VS.en an, erhitzen die

Rd. Tg.	Lösung				Rückstand				Feste Phase
	Gew.-%		xm -Berechn.		Gew.-%		xm -Berechn.		
	% Be	% Na	x	m	% Be	% Na	x	m	
14	37,60	17,02	74,92	5,27	48,25	22,43	76,14	2,70	Be 2 u. 1 : 3
15	38,93	16,72	75,90	5,04	44,73	32,61	64,97	1,92	Be 2 u. 1 : 3
16	39,45	16,45	76,42	4,99	54,83	10,67	87,40	3,21	Be 2 u. 1 : 3
13	40,80	15,41	78,10	4,89	50,12	18,94	78,20	2,83	Be 2 u. 1 : 3

stark konzentrierten, hochsiedenden Lösungen mitsamt den BK.n am Rückflußkühler 4 Tage lang in einem Paraffinbade zum Sieden und ließen die VS.e endlich bei 99,5° 14 Tage lang rühren. Wie die in der beigefügten Zusammenstellung angeführten Ergebnisse lehren, bestanden die indirekt analysierten festen Phasen wiederum nur aus Gemischen von Be 2 und V. Zur Löweitbildung scheint also das Beryllium nicht befähigt zu sein. Daß die LP.e schwach streuen und etwas unter dem Zweisalzpunkt Be 2—V. liegen, war zu erwarten, denn derart künstlich übersättigte Lösungen brauchen erfahrungsgemäß außerordentlich lange Zeit, um die wahre Gleichgewichtseinstellung zu erreichen.

Tabelle 4

Die Stabilität des Vanthoffits in dem Systeme $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$
bei den Temperaturen 60° und 50°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.- ^o / _o		<i>x m</i> -Berechn.			Gew.- ^o / _o		<i>x m</i> -Berechn.		
		^o / _o Be	^o / _o Na	<i>x</i>	<i>m</i>		^o / _o Be	^o / _o Na	<i>x</i>	<i>m</i>	
Das 1 : 3-DS. bei 60°											
76	34	20,85	22,23	55,97	8,890	1,4356	12,42	75,68	18,16	1,014	NaO u. 1 : 3
77	35	22,27	20,91	59,03	8,782	1,4385	20,32	66,30	29,29	1,126	1 : 3
78	40	24,21	19,01	63,24	8,650	—	21,07	63,20	31,07	1,353	1 : 3
79	88	24,50	18,81	63,78	8,606	1,4458	21,36	61,30	32,03	1,516	1 : 3
80	29	26,30	17,51	67,04	8,351	1,4531	21,94	59,36	33,32	1,656	1 : 3
81	29	29,54	15,56	71,96	7,800	1,4635	22,19	64,43	31,77	1,117	1 : 3
82	33	29,99	15,19	72,76	7,757	1,4681	22,53	63,01	32,59	1,220	1 : 3
83	30	31,12	14,68	74,11	7,526	1,4715	23,43	59,62	34,69	1,464	1 : 3
84	30	31,32	14,71	74,23	7,461	1,4725	35,36	41,30	53,64	2,064	1 : 3 u. Be 4
85	34	31,39	14,65	74,30	7,446	1,4721	46,32	18,80	77,11	3,302	1 : 3 u. Be 4
Das 1 : 3-DS. bei 50°											
86	54	23,41	20,04	61,24	8,626	1,4411	11,93	74,41	17,81	1,190	NaO u. 1 : 3
87	39	23,56	19,88	61,55	8,616	1,4418	21,03	58,41	32,74	1,867	1 : 3
88	28	25,28	18,04	65,55	8,521	1,4428	21,29	62,15	31,64	1,435	1 : 3
89	40	27,18	16,39	69,15	8,371	1,4471	22,68	55,79	35,46	1,963	1 : 3
90	41	27,78	15,98	70,15	8,279	1,4479	23,30	52,52	37,49	2,269	1 : 3
91	41	28,46	15,77	70,94	8,108	1,4484	47,36	17,50	78,52	3,396	1 : 3 u. Be 4

Nach den vorerwähnten Untersuchungsbefunden würde die unterste Existenzgrenze des V.s zwischen 60° und 75° zu suchen sein; doch gab die verdächtige Breite des DS.-Feldes bei 75° Veranlassung, vorsichtshalber den V. auch bei 60° auf seine Stabilität hin zu prüfen. Hierzu setzten wir zunächst zu beiden Seiten des seinerzeit bei dieser Temperatur gefundenen Zweisalzpunktes Be4—NaO die VS.e mit den einfachen Sulfaten an, tauschten jedoch nach rund 10tägigem Schütteln die entstandenen BK. durch das 1 : 3-DS. und

an den vermutlichen Zeisalzpunkten gleichzeitig durch das zu erwartende Nachbarsalz aus. Tatsächlich blieb der V., wie aus Tabelle

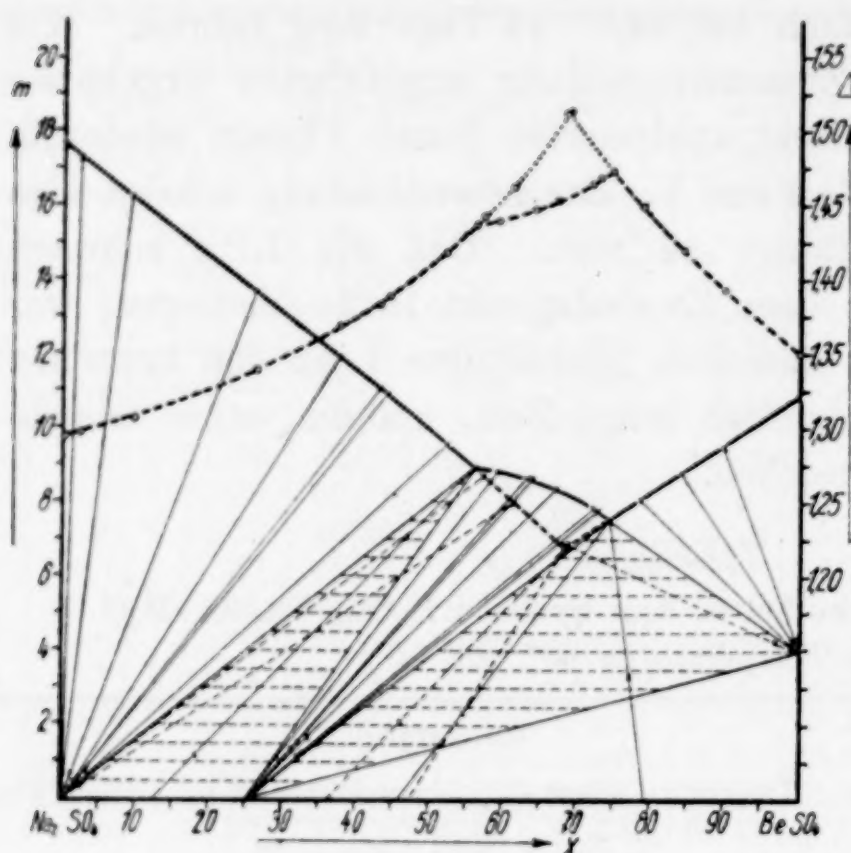


Abb. 4. Die Stabilität des Vanthoffits bei 60°

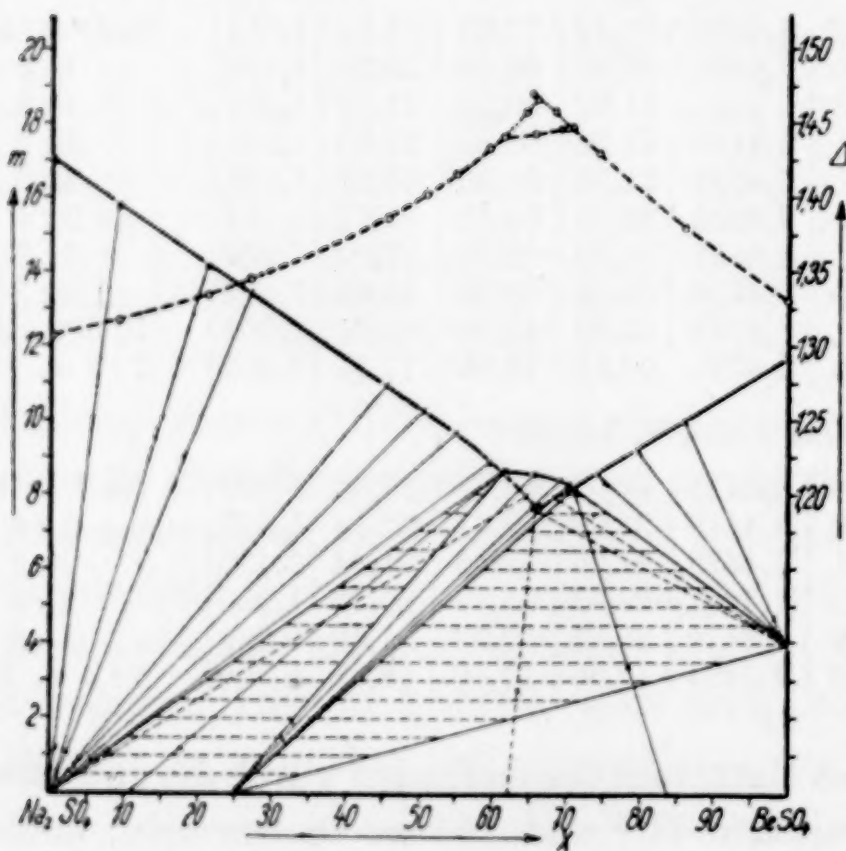


Abb. 5. Die Stabilität des Vanthoffits bei 50°

und Abb. 4 hervorgeht, in allen VS.en beständig und erwies sich durch seine weit über den damit als metastabil erkannten Zeisalzpunkt $\text{Be}_4\text{--NaO}$ hinweglaufende LK. als stabil. Der immer noch beträchtlichen Breite des Feldes ($56x\text{--}74,2x$) wegen erschien es notwendig, schließlich auch die 50°-Isotherme der gleichen Überprüfung zu unterziehen. Das Ergebnis war, wie Tabelle 4 und Abb. 5 zeigen, das gleiche: selbst hier noch hält sich der V. auf einem allerdings kleinen Gebiet ($61,2x\text{--}70,9x$) als stabiler BK. Um klarzustellen, welche von den in der ersten Veröffentlichung über dieses System bei 50 und 60° gegebenen VS.en durch diese neuen Befunde als metastabil entlarvt werden, sind in den Abb. 4 und 5 sämtliche LP.e eingetragen und

die nicht absolut stabilen Teile der zuerst gefundenen Isotherme durch Strichelung der LK. und der Restlinien gekennzeichnet. Daß selbst bei 60°, also 18° oberhalb der Bildungstemperatur des V.s, seinerzeit auch nach achtwöchiger Rührdauer keine Keime dieses

DS.es entstanden sind, beweist erneut, wie leicht man zu Trugschlüssen kommen kann, wenn man bei Sulfaten die Art ihrer DS.-Bildung sicherstellen will, besonders, wenn die unterste Bildungstemperatur des ausbleibenden DS.es nahe der oberen Grenze des untersuchten Temperaturgebiets liegt.

Die acht von uns sichergestellten Isothermen reichen zur eindeutigen Festlegung der Löslichkeitsverhältnisse und Existenzbedingungen der auftretenden Salze in der den gesamten bearbeiteten Temperaturbereich erfassenden Polytherme aus. Abb. 6 zeigt den aus ihnen aufgebauten polythermen *xmt*-Raumkörper. Damit die wichtigen höheren Temperaturgebiete in der Darstellung nicht unnötig verflacht erscheinen, ist die bei 0° bis zu 175 m aufragende Verdünnungsspitze des Glaubersalzes bis auf 60 m abgeschnitten. Wie schon bei den isothermen Schnitten angedeutet wurde, baut sich das Innere des Raummodells in komplizierter Weise aus zum großen Teil mit windschiefen Flächen aneinander grenzenden Drei- und Vierphasenkörpern auf. So sind in Abb. 6 lediglich die Gebiete der nur eine feste Phase besitzenden Systeme eingezeichnet worden, doch sind bei dem unvermeidlich entstehenden Liniengewirr schon die Umrisse dieser Einzelkörper in der Zeichnung kaum klar hervorzuheben. Ebenso ist eine nähere Beschreibung der Verhältnisse im Rauminnern ohne weitere Zerlegung des Gesamtmodells nicht durchführbar, so daß wir der Raumersparnis wegen hier davon Abstand

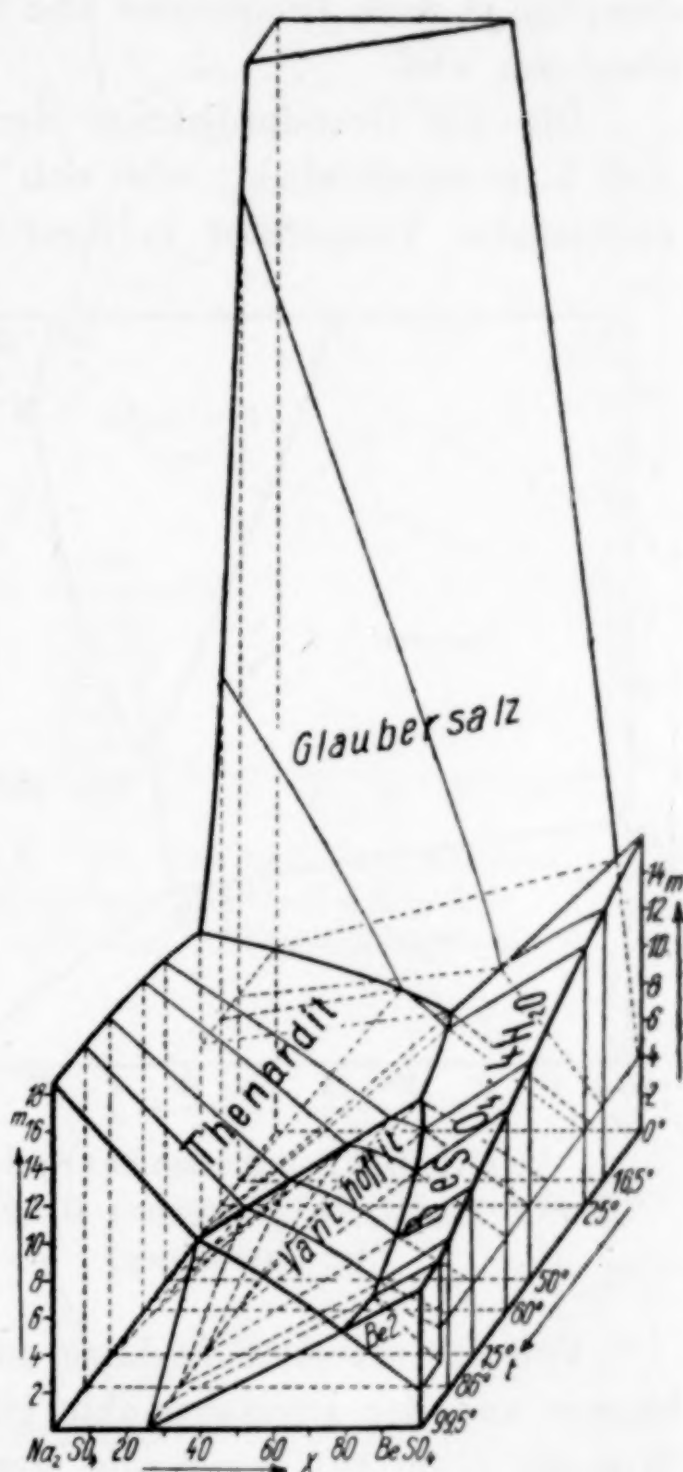


Abb. 6. Die Polytherme des Systems $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0 und 100° (*xmt*-Darstellung)

nehmen. In einer späteren Abhandlung soll an einigen typischen Beispielen dargelegt werden, wie aus der Aufteilung des Innenraumes derartiger polythermer Körper die Vorgänge beim isothermen Eindampfen je nach Temperatur und Salzmischungsverhältnis graphisch abzulesen sind.

Die der Grundprojektion der Raumpolytherme entsprechende Abb. 7 veranschaulicht, wie sich die Grenzen der Salzfelder bei wechselnder Temperatur in ihrer x -Lage verschieben. Der V. ist

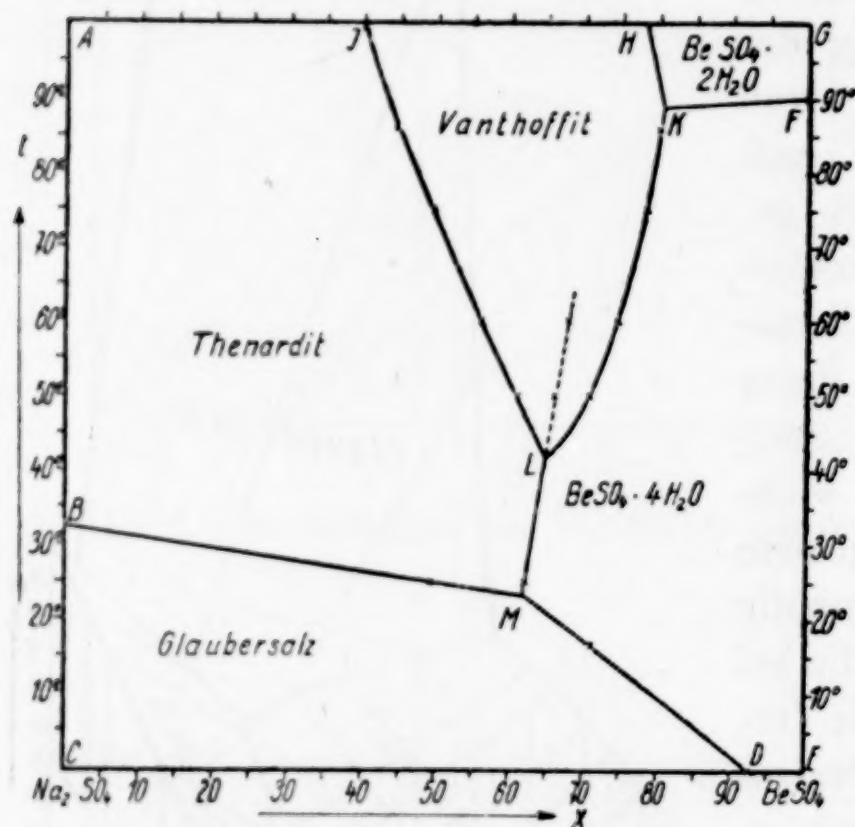


Abb. 7. Die Polytherme des Systems $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ zwischen 0 und 100° (xt -Darstellung)

in dem ganzen Temperaturbereich inkongruent löslich und wird, falls er bis dahin nicht durch ein niederes Hydrat des Bes wieder verdrängt ist, erst bei ungefähr 160° in Wasser unzersetzt löslich werden. Die sich als Schnittpunkt je dreier Zweisalzlinien ergebende Lage der drei Dreisalzpunkte ist folgende: M (Na 10—NaO—Be 4) bei 23°, L (NaO—Be 4—1 : 3) bei 42° und K (1 : 3—Be 4—Be 2) bei ungefähr 88°.

Von der mt - und Δx -Lage der polythermen Ein- und Zweisalkurven und der Dreisalzpunkte gibt Abb. 8 ein anschauliches Bild. Wie zu erwarten, liegen die Verdünnungskurven in umgekehrter Reihenfolge übereinander wie die Dichtekurven. So erreicht auf der Grenze $DMLKH$, längs der die Felder der Hydrate des Bes an die des Nas und V.s stoßen, die Verdünnung ihren kleinsten, die Dichte ihren größten Wert. Wenn man beim isothermen Eindampfen irgendwelcher Lösungsgemische der beiden Sulfate die ausfallende feste Phase ständig abtrennt und das DS. wie hier inkongruent löslich ist, wird sich die Zusammensetzung der Mutterlauge dem isothermen Kurvenzug folgend bis zu diesen Punkten höchster Konzentration und Dichte hin ändern. Die Kenntnis der Dichten ist also für die technische Auswertung der Gleichgewichtsdiagramme insofern be-

sonders vorteilhaft, als sich ja, je nachdem ob man von der Be- oder Na-Seite kommt, entweder Be oder V. nur so lange rein ausscheiden werden, wie die leicht abzuspinzelnde Dichte noch anwächst. Den Punkt höchster Konzentration und Dichte des ganzen Systems bildet der Dreisalzpunkt K. Daß die LK.en nicht die getreuen Spiegelbilder der DK.en sind, zeigt sich schon darin, daß die Dichte der an Na gesättigten Lösungen (Kurve ABC), welche die größte Verdünnung haben, zwischen 31° und 43° von der der gesättigten Be₄-Lösungen unterboten wird. Unsere mit dem neuen, besonders reinen Be-Präparat erhaltenen LP.e für das Be₄ liegen durchweg 0,1–0,2 m höher als früher¹⁾ von uns gefunden worden ist. Die in Abb. 8 neu aufgestellte polytherme LK.e des Salzes fällt nunmehr sehr genau mit derjenigen zusammen, die sich nach den von

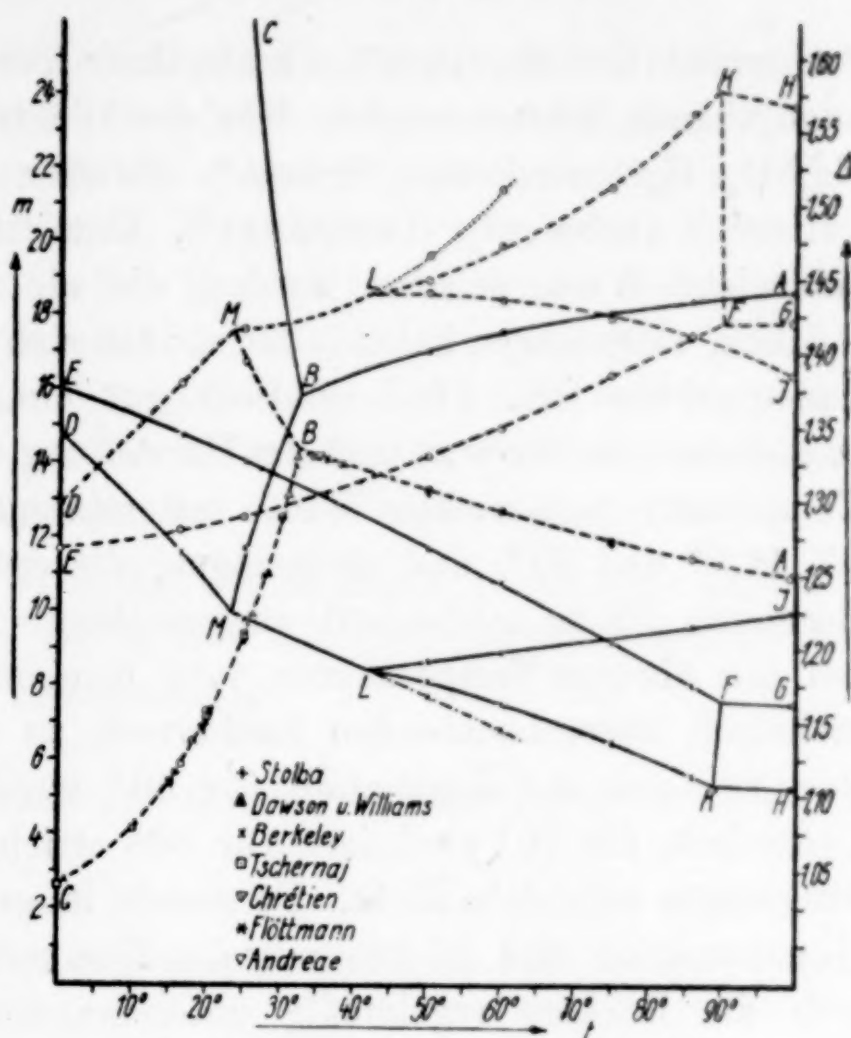


Abb. 8. Die Ein- und Zweisalzlinien des Systems $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (mt- und Δt -Darstellung)

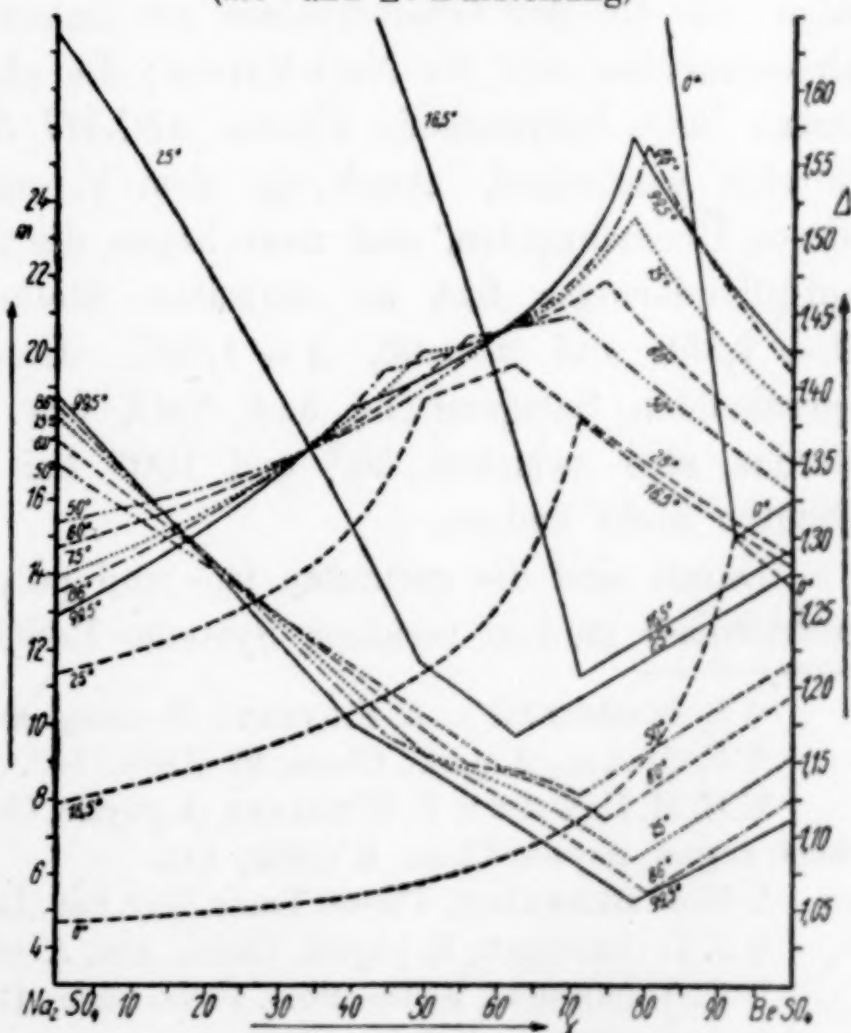


Abb. 9. Die m_x - und Δx -Isothermen des Systems $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

¹⁾ l. c. auf S. 231 unter 1.

SCHREINER und SIEVERTS¹⁾ als aus ihrer Kurve graphisch interpoliert angegebenen Werten ergibt. Für die Dichtepolytherme des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ sind von STOLBA²⁾, DAWSON und WILLIAMS³⁾, BERKELEY⁴⁾, ANDREAE⁵⁾, TSCHERNAJ⁶⁾, CHRÉTIEN⁷⁾ und FLÖTTMANN⁸⁾ zahlreiche Werte gegeben worden, die wir mit den unseren, soweit möglich, eingetragen haben. Sie ordnen sich der aus unseren Werten konstruierten DK. *ABC* sämtlich gut ein. Abb. 9 vereinigt alle Isothermen in der *m**x*- und Δ *x*-Darstellung. Die sich mit steigender Temperatur in normaler Weise untereinander lagernden LK.en bei 0°, 16,5° und 25° sind ausgezogen, die entsprechend übereinander liegenden DK.en gestrichelt eingezeichnet. Damit der Verlauf der bei den übrigen Temperaturen nahe beieinander liegenden und sich mehrfach überschneidenden Isothermen zu erkennen ist, haben wir das Δ *x*- und *m**x*-Kurvenbild für 50° strichzweipunktiert, für 60° gestrichelt, für 75° punktiert, für 86° strichpunktiert und für 99,5° ausgezogen veranschaulicht. Da sowohl längs *EFG* wie auch *DMLKH* Konzentration und Dichte mit der Temperatur anwachsen, ordnen sich die Be-Äste regelmäßig untereinander. Die Löslichkeit des NaOs nimmt jedoch längs *AB* ab, während sie längs *LI* steigt. So kommt es, daß einmal die Thenardit-Äste in umgekehrter Reihenfolge wie die des Glaubersalzes am linken Rande enden. Ferner überschneiden sich die NaO-Kurven; die obere, das erste Auftreten festen NaOs begrenzende Fläche *ABLM**I* des *xmt*-Modells ist also in sich windschief. Auch die dem V. zugehörigen DK.en zeigen dieses Überschneiden, und zwar liegen die Schnittpunkte der DK.en auffallenderweise fast an derselben Stelle, nämlich bei $x = 34$, $\Delta = 1,358$ und $x = 60$, $\Delta = 1,437$. Lösungen, welche die entsprechenden Salzgemische und NaO, bzw. V. als BK. enthalten, werden also zwischen 50° und 100° bei Temperaturwechsel ihre Dichten nicht ändern.

Damit sind die gesamten iso- und polythermen Gleichgewichtsverhältnisse in dem ternären Systeme $\text{BeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ für den

¹⁾ L. SCHREINER u. A. SIEVERTS, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 167.

²⁾ F. STOLBA, J. prakt. Chem. **97** (1866), 503.

³⁾ H. M. DAWSON u. P. WILLIAMS, J. physic. Chem. **4** (1900), 370; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **6** (1899), 141.

⁴⁾ E. OF BERKELEY, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A **203** (1904), 299.

⁵⁾ J. L. ANDREAE, Z. physik. Chem. Abt. A **82** (1913), 111.

⁶⁾ N. TSCHERNAJ, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46** (1914), 8.

⁷⁾ A. CHRÉTIEN, Caliche (1926).

⁸⁾ F. FLÖTTMANN, Z. analyt. Chem. **73** (1928), 1.

Temperaturbereich 0—100° erschöpfend geklärt. Die Unfähigkeit des Berylliums, einen Astrakanit oder Löweit zu bilden, entspricht den Ergebnissen der ersten Arbeit dieser Untersuchungsreihe, nach denen dieses Spitzenglied der 2. Gruppe des Periodischen Systems auch in der völlig abweichenden Hydratbildung seines Sulfats und dem Fehlen jeglicher Isomorphie der Zinkfamilie gegenüber scharf eine Sonderstellung wahrt. Die Auffindung des bisher unbekannten Vanthoffits erbringt hingegen den klaren Beweis, daß trotzdem verwandtschaftliche Beziehungen zu den Vitriolbildnern bestehen.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir für die Bereitstellung der Mittel, die uns die Beschaffung des wertvollen Be-Präparates ermöglichten.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1938.

Über Molybdate, Wolframate und Vanadate einiger Chrom-Komplexe

Von E. NEUSSER

Die vorliegende Arbeit verfolgt denselben Zweck wie zwei vor einigen Jahren erschienene Arbeiten über entsprechende Verbindungen von Kobalt-Komplexen¹⁾, nämlich unter den komplexen Kationen eines zu finden, das mit Molybdat-, Wolframat- oder Vanadat-Anion einen schwer löslichen Niederschlag gibt, um darauf eine fällungsanalytische Bestimmung dieser Anionen zu gründen. Auch bei den Chromkomplexen hat sich diese Hoffnung nicht erfüllt, auch hier sind alle untersuchten Salze viel zu leicht löslich, dazu kommt noch die viel größere Zersetzlichkeit der Komplexe, die ein längeres Stehenlassen der Verbindungen in Berührung mit einer neutralen oder alkalischen Lösung nicht gestattet. Es soll daher im folgenden nur die Herstellung und das Aussehen einiger weniger hierher gehörigen Verbindungen beschrieben werden.

Die Analyse ist wegen der schwierigen Trennung des Chroms von den Anionen nicht einfach. Nach vielen Versuchen wurde folgendes Verfahren als für den vorliegenden Zweck am vorteilhaftesten erkannt. Nachdem man im Schwefelsäure-Exsikkator das Kristallwasser bestimmt hat, destilliert man mit Natronlauge zur Ammoniakbestimmung. Im Destillationsrückstand ist alles Chrom quantitativ als Hydroxyd ausgefällt, eine merkliche Menge von Chromit bildet sich nicht. Man kann daher einfach nach dem Verdünnen filtrieren und nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser das Anion im Filtrat bestimmen. Das geschah bei den Molybdaten durch Fällung mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung und auswägen als PbMoO_4 , bei den Wolframaten durch Fällung mit Quecksilber(I)-Nitrat aus einer Lösung, die zuerst mit Salpetersäure schwach angesäuert, dann mit Quecksilberoxyd neutralisiert war (Auswaage WO_3), bei den Vanadaten durch Reduktion mit Schwefeldioxyd, Auskochen im CO_2 -Strom und Titrieren mit n/10-Permanganat-Lösung. Das

¹⁾ E. NEUSSER, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932), 385; **223** (1935), 417.

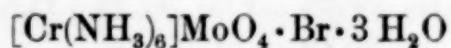
Chromhydroxyd muß noch einmal in Säure gelöst und mit Ammoniak gefällt werden. Die Cr_2O_3 -Auswaagen sind auch dann immer noch etwas zu hoch, wohl infolge Verunreinigung durch Kieselsäure. Doch ist dieser Fehler für den vorliegenden Zweck belanglos, da ja die Chrombestimmungen durch die immer gut stimmenden Ammoniakwerte kontrolliert werden.

I. Hexammin-(Luteo)-Chromsalze

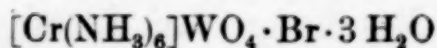
Beim Versetzen einer möglichst konzentrierten, schwach erwärmten Lösung von Luteochlorid mit Ammonium-Molybdat- bzw. Natrium-Wolframat-Lösung bilden sich beim Erkalten kleine gelbe Kristallnadeln. Diese müssen, um eine Zersetzung zu vermeiden, sofort von der Flüssigkeit getrennt werden. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4 \cdot \text{Cl}$	Ber.	Cr 14,88	NH_3 29,22	MoO_4 45,76	Cl 10,14%
	Gef.	„ 15,25	„ 29,01	„ 45,94	„ 10,32%
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4 \cdot \text{Cl}$	Ber.	Cr 11,89	NH_3 23,35	WO_4 56,66	Cl 8,10%
	Gef.	„ 12,22	„ 23,54	„ 56,34%	—

In gleicher Weise entstehen die analogen Bromverbindungen. Je 3 g Luteobromid wurden in 25 cm³ Wasser gelöst, schwach erwärmt und mit 25 cm³ 0,31 m-Ammonium-Molybdat- bzw. Natrium-Wolframat-Lösung versetzt. Beim Erkalten bilden sich schöne gelbe, wahrscheinlich rhombische Kristallnadeln. Diese wurden filtriert, ganz kurz mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bis zur Analyse in Glasröhrchen eingeschmolzen, weil sie beim Liegen an der Luft etwas verwittern.



Ber.	Cr 11,61	NH_3 22,80	MoO_4 35,69	Br 17,84	H_2O 12,06%
Gef.	„ 11,71	„ 22,92, 23,00	„ 35,62	„ 17,73	„ 11,87
	11,86	22,87			12,04%



Ber.	Cr 9,70	NH_3 19,06	WO_4 46,25	Br 14,91	H_2O 10,08%
Gef.	„ 9,97, 9,72	„ 19,23, 19,12	„ 46,30	„ 15,02	„ 9,84%

Ebenso wie beim Luteo-Kobalt-Komplex¹⁾ verhält sich auch hier das Jodid etwas abweichend. Wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit des Luteojodids kann man hier die Lösungen nicht einfach auskristallisieren lassen. Es wurden je 1,66 g Jodid in 110 cm³ Wasser gelöst und 20 cm³ 0,31 m-Ammonium-Molybdat- bzw. Natrium-Wolframat-Lösung hinzugefügt. Die klaren Lösungen wurden dann mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt. Es ent-

¹⁾ Vgl. E. NEUSSER, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 280.

stehen gelbe Fällungen, die filtriert und mit 60% igem Alkohol gewaschen wurden. Mit diesem Arbeitsverfahren konnten noch die besten Resultate erzielt werden, obwohl die entstehenden Verbindungen bei weitem nicht rein sind.

Die mit Molybdat entstandene Verbindung ist das normale Molybdat-Jodid:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4 \cdot \text{J}$	Ber.	Cr 11,79	NH_3 23,17	MoO_4 36,27	J 28,77	H_2O 0
	Gef.	„ 12,10	„ 22,36	„ 38,73	„ 20,76	„ (0,25%)

Wie man sieht, war dieses Präparat durch Molybdänsäure oder ein saures Molybdat verunreinigt. Wahrscheinlich enthielt es noch mehr Wasser.

Mit Natrium-Wolframat entstand ein saures Wolframat, das in seiner Zusammensetzung der analogen Kobaltverbindung vollkommen entspricht.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{WO}_4)_2 \cdot \text{W}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot \text{W}_4\text{O}_{15} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$						
Ber.	Cr 7,47	NH_3 14,68	W_4O_{15} 70,09	H_2O 7,76	J 0	
Gef.	„ 7,94, 7,75	„ 14,53, 14,67	„ 67,32, 66,89	„ (2,05)	„ 2,53%	

Aus allen Luteochromverbindungen entsteht mit Kalium-Vanadat dasselbe normale Vanadat. Aus dem Luteobromid wurde die folgende Verbindung erhalten, die als schwer löslicher, hellgelber Niederschlag ausfällt und nach längerem Umrühren dunkler gelb und kristallinisch wird. An eine fällungsanalytische Vanadinbestimmung mit Hilfe dieser Verbindung ist nicht zu denken, weil sie sich bei längerem Stehen unter der Lösung unter Grünfärbung zersetzt.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{VO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Ber.	Cr 10,29	NH_3 20,23	VO_3 58,78	H_2O 10,70%
	Gef.	„ 10,45	„ 20,39	„ 59,03	„ 10,65%

II. Chloropentammin-(Purpureo)-Chromsalze

Durch Kristallisierenlassen einer Mischung von Lösungen von Purpureochlorid und Ammonium-Molybdat erhält man meist keine reinen Verbindungen. In einem Falle entstand aus neutraler Lösung ein hellrosa Pulver, das laut Analyse folgende Zusammensetzung hat:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$						
Ber.	Cr 7,32	NH_3 11,98	Cl 4,99	Mo_3O_{10} 63,03	H_2O 12,68%	
Gef.	„ 7,44	„ 11,69	„ —	„ 62,85	„ 5,10%	

Über Schwefelsäure entweichen gerade 2 von den 5 Molekülen Wasser (Ber. 5,17%). Ob jedoch eine einheitliche Verbindung vorliegt, muß dahingestellt bleiben.

Mit Natrium-Wolframat-Lösung gelang es, aus einer Lösung von Purpureochlorid mit Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak das dunkelrote normale Wolframat zu erhalten.

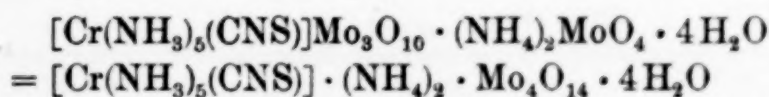
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$	Ber.	Cr 12,36	NH_3 20,25	Cl 8,43	WO_4 58,96%
	Gef.	„ 12,94	„ 20,59	„ —	„ 58,31%

Mit einer Lösung von Kalium-Metavanadat entsteht ein schwer löslicher, dunkelroter, klebriger Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Er konnte trotz mehrerer Versuche unter verschiedenen Verhältnissen nie analysenrein erhalten werden, am besten stimmen noch die folgenden Zahlen, die sich beim ersten Versuch ergaben (Purpureochlorid in der 30-fachen Menge Wasser gelöst, dazu die äquivalente Menge einer 0,2 n- KVO_3 -Lösung):

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{VO}_3)_2$	Ber.	Cr 14,03	NH_3 22,98	Cl 9,57	VO_3 53,42%
	Gef.	„ 15,33	„ 22,03	„ —	„ 53,12%

III. Rhodanato-Pentammin-Chromsalze

Eine Lösung von Rhodanato-Pentammin-Rhodanid gibt mit verdünnten Lösungen von Molybdat, Wolframat oder Vanadat keine Niederschläge; bei längerem Stehen der Lösungen zersetzen sie sich. Nur auf folgendem Wege konnte eine sehr merkwürdig zusammengesetzte Substanz erhalten werden: Eine möglichst konzentrierte Lösung des Rhodanids wurde mit einem großen Überschuß einer gesättigten Lösung von Ammonium-Molybdat versetzt. Beim ersten Zusatz fällt ein Niederschlag aus, der dann wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit geseht das Ganze zu einem Kristallbrei von pfirsichblütenfarbigen Nadeln. Diese wurden filtriert und mit Wasser gewaschen.



Ber.	C 5,71	NH_3 13,08	H 0,22	CNS 6,38	Mo_4O_{14} 66,70	H_2O 7,91%
Gef.	„ 6,04	„ 13,27	„ —	„ —	„ 66,56	„ 7,48%

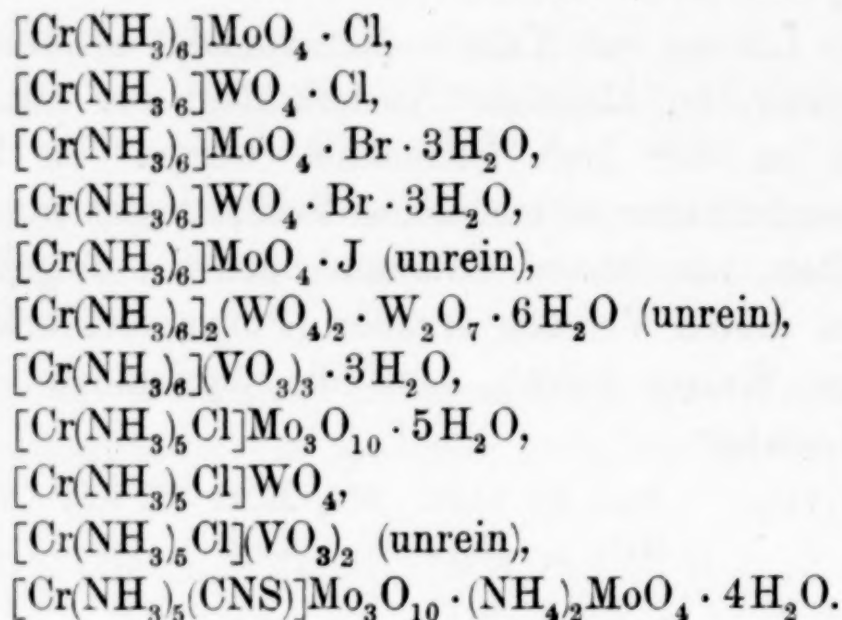
Ein Versuch zur Herstellung des entsprechenden Wolframmates schlug fehl.

Versuche, aus Aquopentammin-(Roseo)-Chrom-Nitrat mit Molybdat, Wolframat oder Vanadat eine Verbindung zu erhalten, waren vergeblich, weil sich die Lösungen sehr bald unter Ausscheidung von Chromhydroxyd zersetzten. Es wurde davon abgesehen, weitere Chromkomplexe auf ihr Verhalten gegen die

genannten Anionen zu untersuchen, da die geringe Stabilität dieser Komplexe wenig Erfolg versprach.

Zusammenfassung

Folgende Verbindungen wurden hergestellt und beschrieben:



Wien.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1938.

Über Gleichgewichte zwischen Cl_2 und Br_2 und Metallhalogenidschmelzen

Von HEINZ SCHÜTZA

Mit einer Abbildung im Text

Das Gleichgewicht $\text{MeCl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{MeBr}_2 + \text{Cl}_2$ ist von JELLINEK und WEBERBAUER¹⁾ in orientierender Weise bestimmt worden. Es zeigte sich, daß Br_2 nennenswerte Mengen Cl_2 in Freiheit setzt, das Gleichgewicht also durchaus nicht so einseitig liegt, wie man zuerst vermuten könnte. Der wahre Grund, warum in der Gasphase größere Mengen Chlor gefunden werden, ist allerdings der, daß neben Cl_2 und Br_2 auch noch BrCl in größerer Menge vorhanden ist. Durch das leicht zerfallende BrCl wird der analytische Chlorgehalt wesentlich höher gefunden, als dem wirkamen Cl_2 -Partialdruck über der Schmelze entspricht. Zur Übersicht sind in der folgenden Tabelle 1 die Partialdrucke von Cl_2 , Br_2 und BrCl angegeben, ebenso die dazugehörigen Verhältnisse Brom zu Chlor. Die Daten gelten für 500°C mit

$$\frac{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{BrCl}}^2} = K = 0,1325.$$

Tabelle 1

Partialdrucke von Chlor-Bromgemischen für Cl_2 , Br_2 und BrCl bei 500°C
($K_{\text{BrCl}} = 0,1325$)

Cl_2	Br_2	BrCl	Verhältnis Brom:Chlor im Gemisch
0,21	0,21	0,58	1,00
0,122	0,328	0,55	1,59
0,092	0,388	0,52	1,84
0,079	0,421	0,50	2,04
0,038	0,562	0,40	3,20
0,018	0,682	0,30	4,95
0,006	0,794	0,20	8,44
0,0014	0,8986	0,10	18,5

Die Cl_2 -Drucke sind also schon bei geringeren Bromüberschüssen ziemlich klein.

¹⁾ K. JELLINEK u. H. WEBERBAUER, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933), 337.

Zur Berechnung des Salz- und Gasgleichgewichtes sind genauere als die nach der Strömungsmethode¹⁾ gewonnenen Daten erwünscht. JELLINEK und SCHÜTZA²⁾ arbeiteten daher eine statische Methode aus und maßen das Gleichgewicht $2\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{KBr} + \text{Cl}_2$ sowie das BrCl-Gleichgewicht, bestätigten die Idealität der Schmelze³⁾ und fanden die Dissoziationskonstante des BrCl bei 800° C in Übereinstimmung mit auf anderem Wege erhaltenen Daten⁴⁾. Es erschien nun wünschenswert, das Verhalten einiger anderer Halogenidschmelzen zu untersuchen und einige bestehende Unstimmigkeiten aufzuklären.

Apparatur und Arbeitsweise

Etwa 25 cm³ der betreffenden Schmelze bekannter Zusammensetzung befanden sich in einem 200 cm³ Quarzkolben, durch dessen Hals das gleichzeitig als Verschuß dienende Thermoelementschutzrohr bis fast auf den Boden des Kolbens führte. Durch ein seitliches Rohr konnte der Kolben evakuiert und mit Stickstoff bzw. Chlor gefüllt werden. Das Chlor befand sich in einem mit einem Platinkonusventil verschlossenen Glasrohr und war aus einer von Schering-Kahlbaum bezogenen Bombe eindestilliert worden. Zur Trocknung war etwas Schwefelsäure dazu getan. Bei jedem Versuch setzte sich etwas Cl₂ mit dem Metallbromid bis zur Erreichung des Gleichgewichts um. Da die umgesetzte Menge zur Gesamtmolzahl des Salzgemisches gering war, erforderte die Berücksichtigung des Umsatzes nur eine kleine Korrektur am Molverhältnis des eingebrachten Salzgemisches. Der Druck konnte an einem Hg-Manometer abgelesen werden. Sämtliche Teile waren durch Schliffe verbunden, die mit Phosphorsäureschmiere⁵⁾ gedichtet waren. Quarz- und Glasteile, in die Brom mit größerem Partialdruck gelangen konnte, wurden elektrisch geheizt. Die Temperatur wurde mit einem Pt-PtRh- bzw. Ag-Konstantan-Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle sich im Quarzrohr mitten in der Schmelze befand. Ein geringer Temperaturgradient längs der Gasphase schadet nicht, da das Gleichgewicht wenig von der Temperatur abhängig ist. Die Temperatur wurde während der Versuche auf $\pm 2^\circ \text{C}$ konstant gehalten.

¹⁾ K. JELLINEK u. H. WEBERBAUER, l. c.

²⁾ K. JELLINEK u. H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 52 im folgenden mit I bezeichnet.

³⁾ K. JELLINEK, W. WŁODARSKI u. TH. ARCZYNSKI, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 43.

⁴⁾ Vgl. die in I angegebenen Literaturstellen.

⁵⁾ W. A. BOUGHTON, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 2813.

Jedes Gasgemisch befand sich 2 Stunden bei konstanter Temperatur über der Schmelze und wurde danach zum größten Teil schnell in einen evakuierten 2 Liter-Kolben gelassen, in dem sich 0,5 n-KOH und etwas H_2O_2 befand. Nach Absorption wurde zur Zerstörung des H_2O_2 eingedampft, dann neutralisiert und das Verhältnis Brom zu Chlor potentiometrisch¹⁾ bestimmt.

Berechnung der Versuchsergebnisse

Bei Berücksichtigung der Bildung von BrCl in der Gasphase ist in I gezeigt worden, daß man aus 2 Versuchen mit verschiedenen molprozentischen Zusammensetzungen der Schmelzen 8 Gleichungen mit 8 Unbekannten erhält, die alle Größen zu berechnen gestatten. Für K_{BrCl} ist dort die Berechnung durchgeführt, es ist lediglich eine Funktion der Zusammensetzungen der Gasphasen und Schmelzen zweier Versuche. Da die Chlorpartialdrucke, wie oben gezeigt, sehr klein sind, ist die numerische Auswertung in bezug auf kleine Fehler der Zusammensetzungen von Gasphase und Schmelze sehr empfindlich. Es wurde daher hier folgender Weg beschritten. Aus den Gleichungen (2) u. (4) und (3) u. (4) sowie (1) in I erhält man für daß mit β bezeichnete analytisch gefundene Verhältnis Brom zu Chlor den Ausdruck:

$$\beta = \frac{2 \sqrt{K_s \cdot K_{\text{BrCl}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}} + 1}{2 \sqrt{\frac{K_{\text{BrCl}}}{K_s}} \cdot \sqrt{\alpha} + 1} \quad (1)$$

mit $\alpha = \left(\frac{a_{\text{MeCl}}}{a_{\text{MeBr}}} \right)^2$ für einwertige und $\alpha = \frac{\alpha_{\text{MeCl}_2}}{\alpha_{\text{MeBr}_2}}$ für zweiwertige Metalle. Daraus erhält man dann ferner für

$$K_s = \frac{N_{\text{Br}_2} \cdot a_{\text{MeCl}}^2}{N_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{MeBr}}^2} = \alpha \cdot \left[\frac{\beta - 1}{4 \sqrt{K_{\text{BrCl}}}} + \sqrt{\left(\frac{\beta - 1}{4 \sqrt{K_{\text{BrCl}}}} \right)^2 + \beta} \right]^2 \quad (2)$$

Durch Einsetzen verschiedener Werte für K_{BrCl} wurden die mit den Versuchsergebnissen am besten übereinstimmenden Werte ermittelt und K_s ausgerechnet.

$\text{PbCl}_2 - \text{PbBr}_2$

Das PbCl_2 war „reinst“ von Schering-Kahlbaum. Das PbBr_2 wurde aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ „rein“ und KBr „zur Analyse“, beides von Schering, gefällt. Halogenbestimmungen in beiden Präparaten ergaben innerhalb der Analysenfehler liegende Resultate. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

¹⁾ H. SCHÜTZA, Z. angew. Chem. 51 (1938), 55.

Tabelle 2
 $\text{PbCl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{PbBr}_2 + \text{Cl}_2$ bei 500° C

Mol-% PbBr_2	Brom:Chlor der Gasphase	Brom:Chlor berechnet	K
9,42	3,51		
8,89	3,33		
8,36	3,09		
10,00	3,75	3,75	1330
19,35	7,45		
18,15	7,40		
20,00	8,20	7,98	1400
28,7	12,16		
28,6	12,64		
28,1	12,23		
28,0	12,68		
27,6	12,10		
30,0	13,3	13,6	1260

Mittel: 1330

Aus der durch die experimentellen Werte gezogenen Kurve wurden für 10, 20 und 30 Mol-% PbBr_2 die Zusammensetzungen der Gasphasen abgelesen und mit diesen Werten die weiteren Berechnungen angestellt. Messungen mit mehr als 30 Mol-% PbBr_2 wurden wegen des zu großen Verhältnisses von Brom zu Chlor nicht gemacht, da sich das Halogenverhältnis nach der angewandten Titriermethode dann nicht mehr genau genug hätte bestimmen lassen. Alle Gleichgewichte wurden, da im Anfang stets reines Cl_2 über die Schmelze gegeben wurde, stets von der Chlorseite erreicht.

PbCl_2 , PbBr_2 bilden keine idealen Schmelzen, zur Berechnung der Gleichgewichte müssen daher die Aktivitäten bekannt sein. Aus den von GREINER und JELLINEK¹⁾ nach der Strömungsmethode gemessenen Partialdrucken lassen sie sich leider nicht ausrechnen, da im Dampfzustande offenbar starke Assoziation vorhanden ist. Dagegen sind sie aus den von SALSTROM und HILDEBRAND²⁾ gemessenen elektromotorischen Kräften der Kette aus geschmolzenen PbCl_2 - PbBr_2 als Elektrolyt, geschmolzenem Pb und einem von Br_2 bei 1 at umspülten Graphitstab als Elektroden berechenbar. Bezeichnet man mit E_0 bzw. E die elektromotorischen Kräfte und mit 1 bzw. a die Aktivitäten von reinem PbBr_2 bzw. dem PbBr_2 im Gemisch mit PbCl_2 , so wird der Unterschied der freien Energie des reinen und des gemischten PbBr_2 gleich $\Delta F = -RT \ln 1/a = (E_0 - E)2F$ und für 500° C: $E_0 - E = \frac{RT}{2F} \ln a = 0,0766 \log a$.

¹⁾ B. GREINER u. K. JELLINEK, Z. physik. Chem. Abt. A **165** (1933), 97.

²⁾ E. J. SALSTROM u. H. J. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 4641.

HILDEBRAND und SALSTROM fanden für 500°C :

N_{PbBr_2}	1,000	0,800	0,600	0,500	0,450	0,300	0,200	0,100
E	1,0319	1,044	1,059	1,068	1,077	—	—	—
a	1,000	0,693	0,447	0,334	0,262	0,12	0,052	0,013

Die letzten 3 Werte für die Aktivität von PbBr_2 sind durch graphische Extrapolation erhalten. Die Aktivitäten von PbCl_2 wurden aus der Beziehung

$$\log \frac{a_1}{N_1} - \log \frac{a'_1}{N'_1} = - \int_{N'_2}^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d \log \frac{a_2}{N_2}$$

errechnet, wobei der Index 1 sich auf PbCl_2 und der Index 2 sich auf PbBr_2 bezieht. Die graphische Integration ergab dann bei 500°C folgende Aktivitäten:

N_{PbCl_2}	0,2	0,4	0,5	0,55	0,7	0,8	0,9
a_{PbCl_2}	0,057	0,172	0,246	0,307	0,486	0,643	0,82

Bei der Bestimmung der Aktivitäten aus den elektromotorischen Kräften obiger Kette könnte man den Einwand machen, daß infolge Verdrängung von Cl_2 durch Br_2 die Gaselektrode nicht reversibel arbeite. Aus den Gleichgewichtsmessungen geht aber hervor, daß bei $N_{\text{PbBr}_2} = 0,5$ weniger als $0,1\%$ Cl_2 dem Br_2 beigemischt sein können. Dieser geringe Cl_2 -Partialdruck dürfte die Reversibilität kaum beeinflussen.

Mit $K_{\text{BrCl}} = 0,1325$ bei 500°C erhält man für $10 \text{ Mol-}\%$ PbBr_2 nach Gleichung (2)

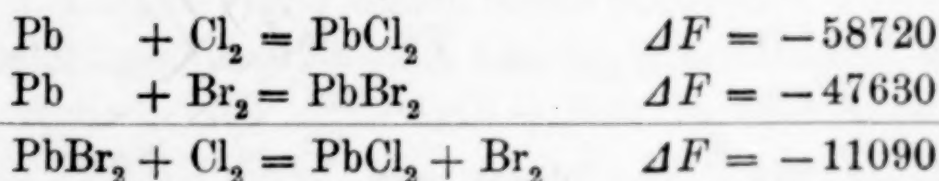
$$K_s = \frac{N_{\text{Br}_2} \cdot a_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{PbBr}_2}} = \frac{0,82}{0,13} \left[\frac{2,75}{4 \sqrt{0,1325}} + \sqrt{\left(\frac{2,75}{4 \sqrt{0,1325}} \right)^2 + 3,75} \right]^2 = 1330$$

Für $20 \text{ Mol-}\%$ PbBr_2 erhält man $K_s = 1400$

Für $30 \text{ Mol-}\%$ PbBr_2 erhält man $K_s = 1260$

Mittelwert 1330

In Anbetracht der extrapolierten Aktivitäten ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend. Zum Vergleich sei die Gleichgewichtskonstante aus den Bildungsketten für PbCl_2 und PbBr_2 berechnet. Nach SALSTROM und HILDEBRAND¹⁾ ergibt sich für 500°C :



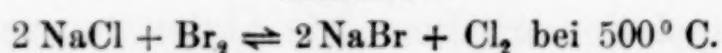
Dann wird $\Delta F = -RT \ln K_s = -4,579 \cdot 773 \cdot \log K_s$ und $K_s = 1360$. Die Übereinstimmung mit dem aus den vorliegenden Messungen gewonnenen Wert ist also sehr gut.

¹⁾ E. J. SALSTROM u. H. J. HILDEBRAND, l. c.

NaCl—NaBr

NaCl und NaBr waren pro Analyse bzw. puriss. von Kahlbaum. Die Gleichgewichtsmessungen wurden bei 500° C ausgeführt.

Tabelle 3



Mol-% NaBr	Brom : Chlor der Gasphase	Brom : Chlor berechnet	K_s
9,54	2,94		
9,13	2,82		
8,85	2,81		
10,00	3,00	2,89	1000
19,50	5,88		
19,00	5,95		
18,55	5,67		
20,00	6,15	6,12	940
29,5	9,78		
29,1	9,94		
28,7	9,77		
30,0	10,3	10,2	940
39,5	15,1		
39,0	14,1		
38,5	14,5		
4,00	15,2	15,6	880
50,0	24,1		
50,0	21,8		
50,0	23,0	23,2	910

Mittelwert: 930

Die für die runden Molprozent angegebene Werte sind graphisch ausgeglichen. Die in Tabelle 3 angegebenen Werte für K_s sind aus Gleichung(2) mit $K_{\text{BrCl}} = 0,14$ für 800° C und $\alpha = \left(\frac{N_{\text{NaCl}}}{N_{\text{NaBr}}} \right)^2$ berechnet. Aus Messungen des Gleichgewichts $\text{NaCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{HCl}$ von JELLINEK, WŁODARSKI und ARCZYNSKI¹⁾ ist bekannt, daß NaCl mit NaBr ideale Schmelzen bildet. Zum Vergleich sei durch Kombination dieses Gleichgewichtes mit den Dissoziationskonstanten von HBr und HCl K_s berechnet.

$$\begin{aligned} \text{Aus } \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} &= K_{\text{HCl}} \text{ und } \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{HBr}}^2} = K_{\text{HBr}} \text{ folgt:} \\ \frac{p_{\text{HBr}}^2}{p_{\text{HCl}}^2} &= \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{HBr}}}. \text{ Dieses mit } \frac{N_{\text{NaCl}}^2}{N_{\text{NaBr}}^2} \cdot \left(\frac{p_{\text{HBr}}}{p_{\text{HCl}}} \right)^2 = K_1 \\ \text{kombiniert ergibt } \frac{N_{\text{NaCl}}^2}{N_{\text{NaBr}}^2} \cdot \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} &= K_1 \cdot \frac{K_{\text{HBr}}}{K_{\text{HCl}}} = K_s. \end{aligned}$$

¹⁾ K. JELLINEK, W. WŁODARSKI u. TH. ARCZYNSKI, l. c.

K_1 wird aus den Messungen von JELLINEK¹⁾ zu 0,0392 berechnet, K_{HBr} und K_{HCl} sind nach LANDOLT-BÖRNSTEIN²⁾ für 800°C gleich $1,45 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1,43 \cdot 10^{-10}$. Damit wird

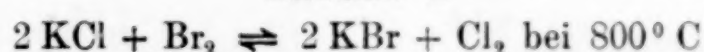
$$K_s = 0,0392 \cdot \frac{1,45 \cdot 10^{-6}}{1,43 \cdot 10^{-10}} = 400.$$

In Anbetracht der indirekten Ermittlung wird man sich mit der größenordnungsmäßigen Übereinstimmung begnügen dürfen.

KCl—KBr

Dieses bereits gemessene Beispiel sei noch einmal mit $K_{\text{BrCl}} = 0,14$ durchgerechnet. Es wurde gefunden:

Tabelle 4



Mol-% KBr	Brom : Chlor der Gasphase		Brom : Chlor berechnet	K_s
10,0	1,74	1,74	1,69	294
30,0	5,48	5,73	5,68	265
40,0	8,58	8,57	8,66	267
60,0	18,4	19,3	19,0	266

Mittel: 273

Berechnet man K_s wie bei NaCl—NaBr aus dem Gleichgewicht $\text{KCl} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{HCl}$ ¹⁾, so erhält man

$$K_s = 0,0188 \cdot \frac{1,45 \cdot 10^{-6}}{1,43 \cdot 10^{-10}} = 190.$$

Hier stehen die beiden Konstanten in besserer Übereinstimmung als bei den Natriumsalzen.

AgCl—AgBr

AgCl wurde durch Fällen von AgNO_3 -Lösung mit HCl, AgBr entsprechend mit KBr-Lösung hergestellt. Reinheitsuntersuchungen zeigten innerhalb der Analysenfehler liegende Resultate.

Die für die runden Molprozent angegebene Größen sind graphisch ausgeglichen. Mit $K_{\text{BrCl}} = 0,14$ und $\alpha = \left(\frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right)^2$ wird K_s konstant, d. h. AgCl—AgBr bilden ideale Schmelzen. Idealität stellten ebenfalls JELLINEK und NOWACK durch Untersuchung des Gleichgewichtes $\text{AgBr} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{HBr}$ in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit fest³⁾. Für $K = \frac{N_{\text{AgCl}} \cdot N_{\text{HBr}}}{N_{\text{AgBr}} \cdot N_{\text{HCl}}}$ fanden sie bei

¹⁾ K. JELLINEK, W. WŁODARSKI u. TH. ARCZYNSKI, l. c.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, III C, 2617 und 2618.

³⁾ Die Daten verdanke ich der freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. K. JELLINEK.

Tabelle 5
 $2 \text{ AgCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ AgBr} + \text{Cl}_2$ bei 800° C

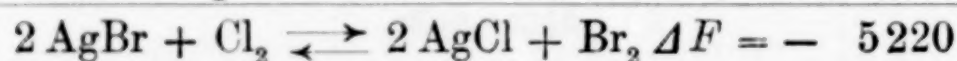
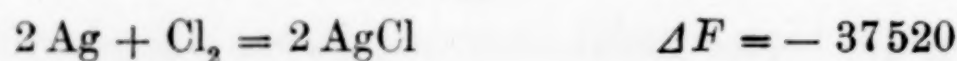
Mol-% AgBr	Brom : Chlor der Gasphase	Brom : Chlor berechnet nach (1)	K_1
24,4	1,020		
24,2	1,021		
24,0	0,994		
25,0	1,06	1,10	10,3
49,6	2,61		
49,3	2,67		
48,9	3,06		
50,0	2,90	2,87	11,45
74,2	7,92		
72,8	7,56		
75,0	8,14	7,95	11,80
			Mittel: 11,28

600° C 0,014, bei 750° C 0,028. Daraus ergibt sich für 800° C $K = 0,0337$. Hieraus erhält man ähnlich wie bei NaCl–NaBr:

$$K^2 \cdot \frac{K_{\text{HBr}}}{K_{\text{HCl}}} = 3,37^2 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1,45 \cdot 10^{-6}}{1,43 \cdot 10^{-10}} = 11,45$$

in Übereinstimmung mit obiger Konstante.

Aus den gemessenen Ketten Ag/AgCl/Cl₂ (1 at) und Ag/AgBr/Br₂ [1 at¹⁾] werden für 800° C 0,8130 bzw. 0,7000 Volt extrapoliert. Damit ist mit $\Delta F = -23074 \cdot E \text{ cal}$



$$\log K = - \frac{\Delta F}{4,579 T} = \frac{5220}{4920}$$

$$K = 11,50$$

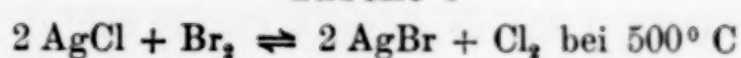
Die auf verschiedenen Wegen ermittelten Konstanten stimmen gut überein.

Es wurde ferner noch für 500° C bei 50 Mol-% AgBr der Schmelze die Zusammensetzung der Gasphase bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.

Die Berechnung des Wertes der Spalte 3 erübrigt sich, da hier für K_1 nur ein Wert aus experimentellen Daten zur Verfügung steht, und somit eine Prüfung der erhaltenen und aus einem Mittelwert

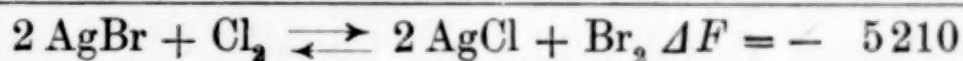
¹⁾ E. J. SALSTROM, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933), 2426; **53** (1931), 1794.

Tabelle 6



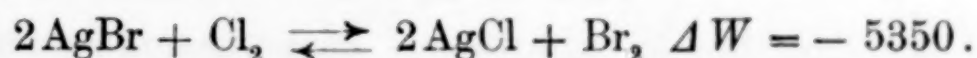
Mol-% AgBr	Brom : Chlor der Gasphase	Brom : Chlor berechnet nach (1)	K_s
49,5	4,24		
49,0	4,36		
50,0	4,40	—	29,8

für K_s berechneten Brom–Chlor-Verhältnisse wie bei den vorhergehenden Beispielen nicht möglich ist. Zum Vergleich sei aber wieder K_s aus den elektromotorischen Kräften nach¹⁾ berechnet. Es wurden bei 500°C für AgCl und AgBr 0,900 bzw. 0,787 Volt ermittelt. Somit wird



Damit wird für 500°C $K_s = 29,6$ in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

Aus den beiden K_s -Werten 11,28 und 29,8 für 800°C und 500°C ergibt sich für die Wärmetönung des gemessenen Gleichgewichtes:



Bei der Verdrängung von 1 Mol Br_2 durch 1 Mol Cl_2 wurden also 5350 cal frei. Vom Mischungsverhältnis AgCl–AgBr ist diese Energiegröße, da die Schmelze ideal ist, nicht abhängig.

CdCl_2 — CdBr_2

CdCl_2 und CdBr_2 waren beide „reinst“ von Schering-Kahlbaum. Sie wurden über P_2O_5 getrocknet.

K_s ideal wurde mit $K_{\text{BrCl}} = 0,1354$ für 600°C und mit $\alpha = \frac{N_{\text{CdCl}_2}}{N_{\text{CdBr}_2}}$ berechnet. Hiermit ist K_s ideal vollkommen inkonstant, d. h. CdCl_2 , CdBr_2 bilden keine idealen Lösungen. JELLINEK und GREINER²⁾ haben zwar die Dampfdrucke über Gemischen von CdCl_2 — CdBr_2 bei 752°C nach der Mitführungsmethode bestimmt. Die hieraus für CdCl_2 und CdBr_2 errechneten Aktivitäten stimmen jedoch thermodynamisch nicht überein, K_s ist daher auch in diesem

¹⁾ E. J. SALSTROM, l. c.

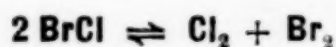
²⁾ B. GREINER u. K. JELLINEK, l. c.

Tabelle 7
 $\text{CdCl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CdBr}_2 + \text{Cl}_2$ bei 600° C

Mol-% CdBr_2	Brom:Chlor der Gasphase	K , ideal	K , nach (7)
9,6	2,09		
9,3	2,03		
9,0	2,00		
10,0	2,20	56,5	117
19,5	4,69		
19,0	4,76		
18,5	4,49		
20,0	4,85	145	320
29,5	7,35		
28,5	7,28		
30,0	7,65	224	485

Falle nicht konstant. Die wahre Konstante liegt wohl zwischen den Werten 350 und 700, wie aus Messungen der elektromotorischen Kraft der Ketten $\text{Cd}/\text{CdCl}_2/\text{Cl}_2$ und $\text{Cd}/\text{CdBr}_2/\text{Br}_2$ ¹⁾ und Gleichgewichtsmessungen von

$\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ und $\text{Zn} + \text{CdBr}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnBr}_2$ ²⁾ durch Kombination mit den Bildungspotentialen von ZnCl_2 und ZnBr_2 hervorgeht.



Für die Berechnung sämtlicher oben besprochener Gleichgewichte wird die Konstante der BrCl -Dissoziation benötigt, die im Prinzip aus 2 Gleichgewichtsmessungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Bodenphase zu ermitteln ist. Durch die unvermeidlichen kleinen Versuchsfehler wird die Berechnung nach I Gleichung 22 sehr mühevoll bzw. unmöglich, da dort der Cl_2 -Partialdruck als Differenz zweier zum Cl_2 -Druck relativ großer Zahlen dargestellt wird. Es wurde daher der umgekehrte Weg eingeschlagen, d. h. mit verschiedenen Werten für K_{BrCl} die Werte für K , bestimmt und diejenigen ausgewählt, die sich am besten den Versuchsdaten anpaßten. Die auf anderen Wegen erhaltenen K -Werte stimmen im allgemeinen mit den hier bestimmten überein, nur bei NaCl – NaBr und KCl – KBr zeigt sich eine größere Abweichung, die sich aber durch die Ungenauigkeit der in die indirekte Berechnung eingehenden Größen erklären läßt.

¹⁾ O. H. WEBER, Z. anorg. Chem. 21 (1899), 305.

²⁾ K. JELLINEK u. H. SIEVERS, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 871.

Tabelle 8

Reaktion	Temp. ° C	K , exp.	K , ber.
$2\text{NaCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaBr} + \text{Cl}_2$	800	930	400
$2\text{KCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{KBr} + \text{Cl}_2$	800	273	190
$2\text{AgCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgBr} + \text{Cl}_2$	800	11,28	11,45
$2\text{AgCl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgBr} + \text{Cl}_2$	500	29,8	29,6
$\text{PbCl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{PbBr}_2 + \text{Cl}_2$	500	1130	1360
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div> $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ </div> <div> 500 800 </div> <div> K_{BrCl} 0,1325 0,140 </div> <div> 0,107 bei 28° C (Opt. Messg.) </div> </div>			

Die Tabelle 8 gibt eine Gegenüberstellung sämtlicher hier gemessenen Gleichgewichtskonstanten und der aus anderen Messungen berechneten Konstanten. Die für 500 und 800° C bestimmten K_{BrCl} -Werte stimmen gut mit dem von VESPER und ROLLEFSON¹⁾ bei 28° C optisch bestimmten Werten überein. Aus K_{BrCl} für 800° und 28° C erhält man $\Delta W = +275$, d. h. bei der Spaltung von 2 BrCl werden 275 cal aufgenommen. Damit bestätigt sich der von BRAUER und VIKTOR²⁾ nach NERNST berechnete Wert von 310 ± 30 cal. Abb. 1 gibt einen Überblick über die Übereinstimmung der Versuchsdaten

mit den aus den Mittelwerten von K , berechneten Kurven sämtlicher gemessenen Salze. Lediglich für CdCl_2 — CdBr_2 war die Berechnung der

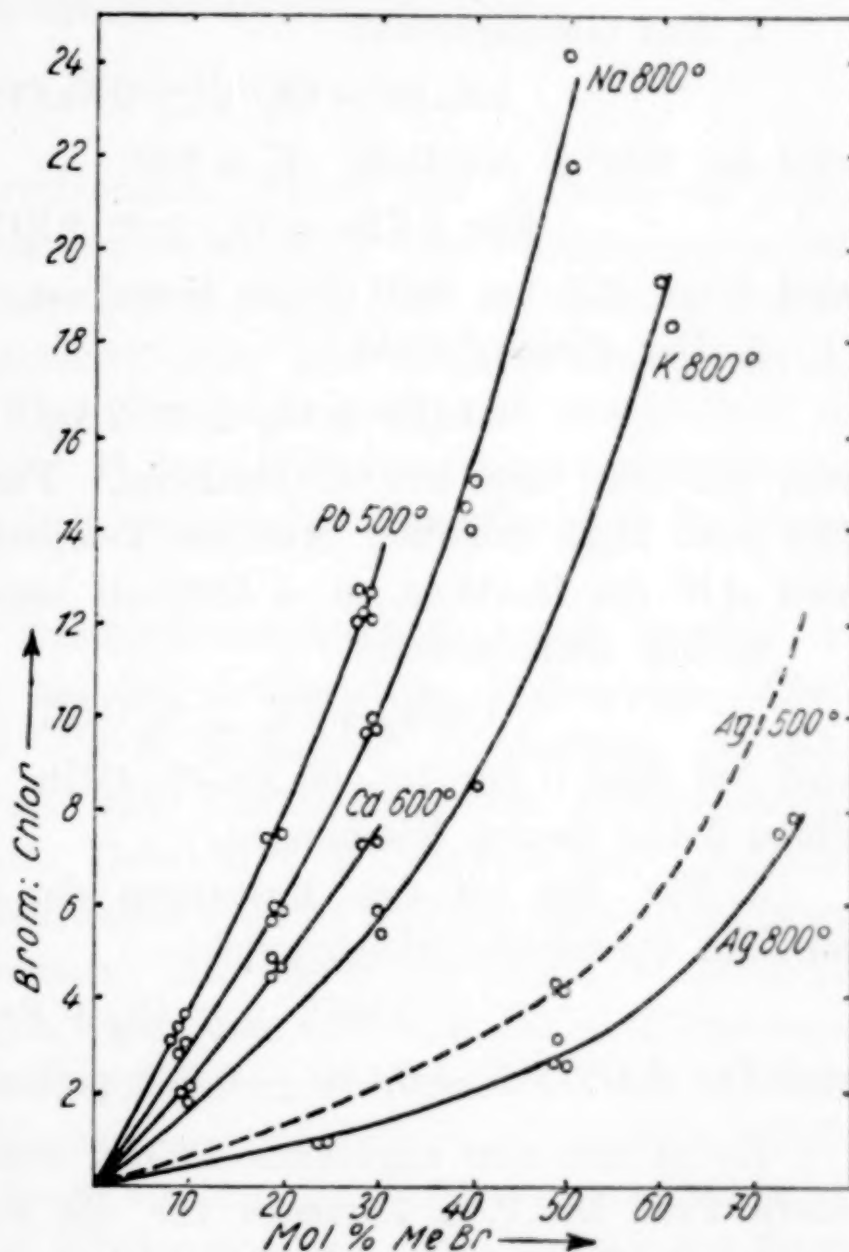


Abb. 1. Zusammensetzung der Gasphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze. Kleine Kreise: Meßdaten. Ausgezogene Kurven: Aus Mittelwerten berechnet

¹⁾ H. G. VESPER u. G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934), 620.

²⁾ G. BRAUER u. E. VIKTOR, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 508.

Kurve nicht möglich, für AgCl–AgBr bei 500° C ist die Zusammensetzung der Gasphase aus dem bei 50 Mol-% gemessenen Wert berechnet und gestrichelt dargestellt.

Zusammenfassung

1. Es wird das Gleichgewicht



bei 500° C bestimmt. $K = 1330$, PbBr_2 – PbCl_2 bilden keine idealen Lösungen, die Aktivitäten werden angegeben.

2. Das Gleichgewicht



wird bei 800° C ermittelt. $K = 930$.



wird K zu 273 bei 800° C neu berechnet.

3. Das Gleichgewicht



wird bei 500° und 800° C bestimmt. Für K_s werden die Werte 29,8 bzw. 11,28 erhalten. Aus der Temperaturabhängigkeit von K_s wird ΔW der Reaktion zu -5350 cal berechnet.

4. Das Gleichgewicht



wird bei 600° C für 10–30 Mol-% CdBr_2 bestimmt. CdBr_2 – CdCl_2 bilden keine idealen Mischungen.

5. Für das bei den Messungen der vorhergehenden Gleichgewichte überlagerte Gleichgewicht



wird für 800° C $K = 0,140 \pm 0,005$ gefunden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN für die Ermöglichung der Arbeit meinen Dank auszusprechen. Der deutschen Forschungs-Gemeinschaft danke ich für Förderung der Arbeit.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. August 1938.

Über die isotherme Entwässerung von Doppelsalzen des Schönittyps Röntgenographische Untersuchungen¹⁾

Von HANS HÖLEMANN

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat A. BENRATH²⁾ geprüft, wie sich Doppelsalze vom Schönittyp über Phosphorpentoxyd entwässern lassen. Es hat sich ergeben, daß die sechs Moleküle Wasser gleichmäßig entweichen, ohne daß sich eine Zwischenstufe bemerkbar macht. Um diese Erscheinungen näher beschreiben zu können, haben wir den Verlauf des Abbaus und auch die Natur der Endstufen röntgenographisch untersucht. Darüber soll in dieser Arbeit berichtet werden.

Die erforderlichen DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurden in Markröhrchen und zwar bei den untersuchten Magnesium-, Zink- und Mangansalzen mit Cu- K_α -Strahlung (Nickelfilter 5,8 mA, 40 kV_{eff}), bei den Nickel- und Kobaltsalzen mit Eisenstrahlung (18 mA, 17 kV) ausgeführt. Dabei sind die notwendigen Vorsichtsmaßregeln getroffen worden, damit sich die zu untersuchenden Präparate nicht verändern konnten. Wir haben uns durch Vorversuche an Magnesiumsalzen davon überzeugt, daß sich die möglicherweise auftretenden Salze und Doppelsalze an ihren charakteristischen Interferenzen unterscheiden lassen. Nur Leonit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) gibt ein Diagramm, das kaum von dem des Schönits verschieden ist. Im folgenden ist von der Wiedergabe der vielen Aufnahmen abgesehen. Es sind nur die aus den Aufnahmen zu ziehenden Folgerungen aufgeführt.

I. Der Verlauf des Abbaus

Weil sich bei dem isothermen Abbau der Schönite keine Zwischenstufen nachweisen lassen, während solche z. B. in wäßrigen Lösungen vielfach festgestellt worden sind, haben wir besondere Mühe darauf verwendet, dieses Ergebnis auch röntgenographisch zu sichern. Zu

¹⁾ Zum Teil nach Versuchen von B. SCHIFFERS, Diss. Aachen 1937.

²⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 42.

diesem Zweck wurden die Ausgangspräparate fein gepulvert, über Phosphorpentoxyd auf den gewünschten Wassergehalt gebracht und aufgenommen. So wurde Zink-Kalium-Schönit bei 80° bis auf 5,2, 4,2, 3,1, 2,1 und 1,1 Mol Wasser entwässert, Magnesium-Kalium-Schönit bis auf einen Gehalt von 5,2, 4,2, 3,2, 2,1 und 1,2 Mol Wasser bei 60°. Alle Präparate ergaben Aufnahmen mit den typischen Schönit- (bzw. Leonit-?) Linien, die zwar bei gleicher Belichtungszeit und Entwicklungsdauer immer schwächer werden, je geringer der Wassergehalt ist, die sich aber noch bis zu einem Gehalt von 1 Mol Wasser nachweisen lassen. Weil nun die Möglichkeit besteht, daß sich andere Zwischenstufen nicht so schnell bilden, wie der Abbau fortschreitet, haben wir eine Reihe von gleich hergestellten Magnesium-Kalium-Präparaten erst nach 4 Wochen aufgenommen. Zwischen den mit frischen und mit älteren Präparaten erhaltenen Aufnahmen besteht kein Unterschied. Damit ist gezeigt, daß in den Entwässerungsprodukten selbst bei dem niedrigen Wassergehalt von rund 1 Mol auch auf röntgenographischem Wege keine Zwischenstufen festgestellt werden können. Das deckt sich mit den Ergebnissen des Abbaus.

Es muß noch auf eine auffällige Beobachtung hingewiesen werden. Während das vollständig entwässerte Präparat keine Röntgenlinien gibt, wenn man vom Magnesium-Kalium-Schönit ausgeht (vgl. darüber den nächsten Abschnitt), liefert es beim Zink-Kalium-Schönit ein ausgeprägtes DEBYE-SCHERRER-Diagramm. Man müßte also eigentlich erwarten, daß diese Linien bereits bei den Präparaten mit niedrigem Wassergehalt auftreten. Tatsächlich sind sie aber bei den Abbaupräparaten, die aus Zink-Kalium-Schönit erhalten worden sind, nicht nachzuweisen. Das hängt offenbar mit der besonderen Verteilung des Abbauproduktes oder seiner besonderen Struktur zusammen. Entwässert man nämlich Kalium-Zink-Schönit im Trockenschrank bei 120° und mischt den Trockenrückstand im molaren Verhältnis 5:1 mit dem Hexahydrat, dann bekommt man bei der Aufnahme des Mischpräparates (Wassergehalt rund 1 Mol!) nur die Linien, die vom Trockenrückstand herrühren — im Gegensatz zu den Präparaten, die durch Abbau bis auf 1 Mol Restwasser erhalten wurden.

II. Die Natur des Entwässerungsrückstandes

Wenn man den wasserfreien Rückstand untersucht, dann bilden die Schönite zwei verschiedene Arten von Trockenrückständen: In der ersten Gruppe erhält man auch bei verhältnismäßig niedriger

Temperatur sofort kristalline Substanzen, die auf den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen durch eigene Linien gekennzeichnet sind und nicht als Gemische der wasserfreien Sulfate aufgefaßt werden können. Mischt man die wasserfreien Sulfate im molaren Verhältnis 1 : 1 und vergleicht die mit diesen Mischpräparaten erhaltenen Aufnahmen mit denen der Entwässerungsprodukte, so zeigt sich sehr deutlich, daß die beiden Stoffe (Mischpräparat und Entwässerungsprodukt) verschieden sind. Die Trockenrückstände haben nach ihrem Röntgenogramm eine andere Struktur als die Langbeinite $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot 2\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4$, die bei anderen Komponenten aus wäßrigen Lösungen erhältlich sind und unter sich die gleiche Struktur ausweisen. Die Zink-Kalium-Verbindung gibt hingegen das gleiche Röntgenogramm wie die aus dem Schmelzfluß dargestellte Verbindung 1 : 1 (vgl. Abschnitt III). Man muß also in diesen Trockenrückständen die wasserfreie Verbindung $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4$ annehmen. Wir haben diesen Verbindungstyp röntgenographisch nachgewiesen als Endprodukt der isothermen Entwässerung folgender Schönite:

Schönit	Entwässerungs- temperatur in ° C
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
$\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80

Auf die Existenz derartiger Verbindungen ist bereits von verschiedenen Seiten hingewiesen worden, wenn auch die Grundlagen dafür nach unseren heutigen Anschauungen nicht stichhaltig sind. Am eingehendsten sind sie nach kristallographischen Methoden von F. R. MALLET¹⁾ untersucht worden, der sie aus den Komponenten im richtigen Verhältnis erschmolzen hat. Wie wenig zuverlässig aber diese eingehende Charakterisierung ist, zeigt sich am Beispiel der von MALLET eingehend beschriebenen Verbindung $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$. Diese Verbindung haben wir niemals erhalten können, weder beim Entwässern des Schönits noch aus der Schmelze, wie sich auch aus dem Schmelzdiagramm des Systems Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat als einzige auskristallisierende Verbindung Langbeinit ergibt. Gerade wegen der Unsicherheit der älteren Angaben haben wir die Natur der Rückstände röntgenographisch geprüft.

¹⁾ F. R. MALLET, J. chem. Soc. London 81 (1902), 1546.

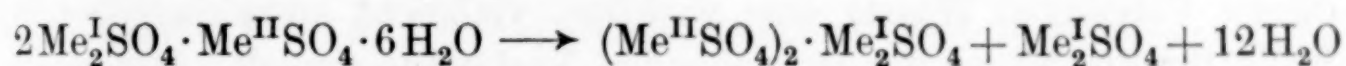
Man kann die gleichen Stoffe auch erhalten, wenn man die entsprechenden Schönite ohne Trockenmittel auf eine gleichbleibende, höher liegende Temperatur erhitzt (z. B. den Kalium-Zink-Schönit auf 120°). Für die Natur des stabilen Endproduktes ist es natürlich gleichgültig, wie man das Wasser entzieht. Es ist nun auffällig, daß sich die Verbindung 1 : 1 bei den Schöniten bildet, die noch aus einer siedenden Lösung (dicht unterhalb des Siedepunktes) auskristallisieren können. Nachdem die angeführten Beispiele röntgenographisch geprüft sind, wird man in den anderen Fällen, wo Schönite noch bei höheren Temperaturen aus Lösungen darzustellen sind, ein ähnliches Verhalten erwarten müssen.

Die zweite Gruppe der Schönite unterscheidet sich von der ersten dadurch, daß die Entwässerungsrückstände zunächst im Röntgenogramm keine Linien ergeben (z. B. Kalium-Magnesium-Schönit, selbst wenn er bei 80° über Phosphorpentoxyd entwässert wird). Um nun doch ein deutbares Diagramm zu erhalten, haben wir diese Präparate längere Zeit auf 150° erhitzt. Nach dieser Behandlung bekommt man DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen, die vollständig mit einer Vergleichsaufnahme des Langbeinit übereinstimmen, der aus einer wäßrigen Lösung gewonnen worden war. Nachdem die entwässerten Präparate eine deutliche Kristallstruktur angenommen haben, läßt sich also Langbeinit in ihnen nachweisen. Man kann nun wieder wie bei der ersten Gruppe zu Präparaten gelangen, die vom röntgenographischen Standpunkt aus als gleich zu betrachten sind, indem man Magnesium-Kalium-Schönit bei Temperaturen oberhalb von 100° im Trockenschrank entwässert. Auf diese Weise bekommt man sofort gut kristallisierte Rückstände, die auch Langbeinit enthalten. Bei der Entwässerung, die nicht in Gegenwart einer sichtbaren flüssigen Phase vorgenommen wird, bildet sich also das gleiche Doppelsalz, das sich auch bei höheren Temperaturen aus geeigneten Lösungen ausscheidet.

Um festzustellen, wie weit sich diese Schlußfolgerung verallgemeinern läßt, sind noch einige Systeme untersucht worden, die bei tiefen Temperaturen Doppelsalze vom Schönittypus und bei höheren Temperaturen solche vom Langbeinittypus liefern. Um die Entwässerung und das Kristallisieren bei möglichst niedrigen Temperaturen verfolgen zu können, wurden solche Beispiele gewählt, bei denen der entsprechende Langbeinit schon bei möglichst niedrigen Temperaturen in wäßrigen Lösungen auftritt. Das ist in den Systemen Mangansulfat-Ammonsulfat-Wasser und Mangansulfat-Thalliumsulfat-

fat-Wasser der Fall. Die entsprechenden Schönite lassen sich deshalb schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd abbauen — der Mangan-Ammonium-Schönit in rund 500 Stunden, der Mangan-Thallium-Schönit in etwa 400 Stunden — und ergeben wieder Präparate, die in den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen keine scharfen Linien zeigen. In diesen Fällen ist nur je eine sehr verwaschene Interferenz festzustellen, die in ihrer Lage mit der stärksten Linie beim später kristallisierten Entwässerungsprodukt übereinstimmt. Auch bei diesen Beispielen kann man zu Langbeinit enthaltenden Präparaten kommen, indem man die nicht nachweisbar kristallinen Entwässerungsprodukte nachträglich tempert oder die Schönite sofort bei höherer Temperatur entwässert. Beim Mangan-Thallium-Schönit bekommt man Langbeinit schon zwischen 50 und 60°, ohne daß der Schönit etwa in seinem Kristallwasser geschmolzen wäre.

Man muß für diese Gruppe den Vorgang der Entwässerung bis zur Ausbildung des endgültigen stabilen kristallinen Zustandes durch die allgemeine Summengleichung



darstellen. Wenn diese Reaktionsgleichung richtig ist, muß jeweils neben dem betreffenden Langbeinit das entsprechende Sulfat des einwertigen Metalles nachzuweisen sein. Für diesen Nachweis sind die röntgenographischen Vorbedingungen ungünstig, wenn das streuende einwertige Kation eine verhältnismäßig niedrige Ordnungszahl hat. Infolgedessen läßt sich das gebildete Kaliumsulfat neben dem Magnesium-Langbeinit kaum erkennen, was wir auch an künstlich hergestellten Gemischen von Langbeinit und Kaliumsulfat bestätigt haben. Da Mangan-Alkali-Doppelsulfate mit der für diese Versuche verfügbaren Cu-K_α-Strahlung schlecht zu untersuchen sind, scheiden auch diese Fälle für den Nachweis des Alkalisulfates aus, während sich das beim Zerfall des Thallium-Mangan-Schönits bildende Thalliumsulfat glatt in den Entwässerungsrückständen röntgenographisch finden läßt.

In allen untersuchten Fällen ist besonders darauf geachtet worden, ob der Trockenrückstand, der mit Hilfe von Trockenmitteln oder bei erhöhter Temperatur aus den verschiedenen Schöniten erhalten wird, zum Teil aus dem Monohydrat des Vitriolbildners $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besteht. Bekanntlich verlieren diese „Kieserite“ ihr letztes Molekül Wasser nur sehr schwer. Abgesehen davon, daß nach

dem Gewichtsverlust ein wasserfreier Rückstand vorlag, haben wir auch in keinem Fall röntgenographisch die Anwesenheit eines Kieserits im Trockenrückstand feststellen können. Damit ist wieder die aus dem Verlauf des Abbaus gezogene Folgerung bestätigt, daß die 6 Moleküle Wasser gleichmäßig aus dem Schönit abgegeben werden und deshalb auch gleichmäßig gebunden sind.

Aus diesen Untersuchungen über die Entwässerungsrückstände ergeben sich folgende Schlußfolgerungen: Die Schönite lassen sich nach der Natur ihres Entwässerungsproduktes in zwei Gruppen einteilen. Bei der ersten Gruppe erhält man sofort einen kristallinen Rückstand, bei der zweiten, nachdem man die — nach dem Gewicht zu urteilen — wasserfreien „amorphen“ Präparate für sich erhitzt hat. Es entstehen in beiden Fällen, ohne daß äußerlich erkennbare flüssige Phasen mitwirken, kristalline Stoffe, in deren Gitter die ursprünglich schon im Schönit vorhandenen Bausteine eine neue andersartige Ordnung einnehmen, eine neue Verbindung miteinander bilden. Bei der zweiten Gruppe wird neben Wasser noch Alkalisulfat als fester Stoff abgespalten. Man könnte nun die Vermutung haben, daß bei diesen Vorgängen Wasser eine wichtige, vielleicht ausschlaggebende Rolle für die Natur der entstehenden Verbindung spielt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die aus den wasserhaltigen Verbindungen entstehenden Stoffe noch einmal an zwei Beispielen systematisch mit den Verbindungen verglichen, die aus den wasserfreien Komponenten gebildet werden.

III. Vergleich mit den aus Schmelzen auskristallisierten Verbindungen

Für diesen Zweck kommt zunächst nur die Bildung aus dem schmelzflüssigen Zustand in Frage. Als Beispiel, das der 2. oben angegebenen Gruppe entspricht, ist das Verhalten von Kaliumsulfat-Magnesiumsulfatschmelzen untersucht worden, als Beispiel für die 1. Gruppe die Verbindung, die sich aus Kaliumsulfat-Zinksulfatschmelzen abscheidet. Man kann diese Nachprüfung nicht bei allen Vitriolbildnern vornehmen, weil eine Reihe dieser Sulfate beim Schmelzen zersetzt wird. Gewisse Anzeichen dafür machen sich schon beim Zinksulfat bemerkbar, indem die Schmelzen schlecht kristallisieren und sich nicht mehr ganz klar in Wasser lösen. Die Zersetzung ist aber geringfügig und kann für die Auswertung der Röntgenaufnahmen vernachlässigt werden. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die vorher bei 450° entwässerten Komponenten in wechselndem Verhältnis zusammengemischt, durchgeschmolzen, rasch

abgekühlt und die so erhaltenen festen Produkte aufgenommen wurden. Durch diese Arbeitsweise sollten hauptsächlich die Verbindungen gefaßt werden, die sich leicht aus der Schmelze bilden. Es kam nicht darauf an, das Schmelzdiagramm aufzunehmen.

In dem System Kaliumsulfat-Magnesiumsulfat erhält man auf diesem Wege sofort kristalline Präparate und gute DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen, die Linien zeigen, wie sie in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1

Molare Zusammensetzung der Schmelze		Die Aufnahmen der abgeschreckten Präparate zeigen
% MgSO_4	% K_2SO_4	
20	80	fast nur Linien von Kaliumsulfat,
30	70	hauptsächlich Linien von Kaliumsulfat, an den Stellen, wo sie mit den stärksten Langbeinitlinien zusammenfallen, verstärkt
40	60	deutlich Langbeinitlinien neben Kaliumsulfatlinien
50	50	fast nur Langbeinitlinien, Kaliumsulfatlinien kaum festzustellen
60	40	nur Langbeinitlinien
67	33	Langbeinitlinien, identisch mit Langbeinit aus wäßriger Lösung oder aus dem Trockenrückstand von Schönit
80	20	noch deutlich Langbeinitlinien, einzelne Magnesiumsulfatlinien
90	10	hauptsächlich Magnesiumsulfatlinien, wenige Langbeinitlinien

Man sieht, daß sich nach dem Abschrecken in den Präparaten von 20—60 Mol-% Magnesiumsulfat Langbeinit als einzige Verbindung nachweisen läßt, die diesen weiten Konzentrationsbereich beherrscht und sich offenbar sofort aus der Schmelze ausscheidet. Sie tritt also wieder bei dem Molverhältnis 1:1 der Komponenten auf wie in dem Entwässerungsrückstand des Schönits. Infolgedessen stimmt auch die Aufnahme eines Präparates dieser Art — Schmelze mit 50 Mol-% Magnesiumsulfat — vollständig mit der Aufnahme des entwässerten und erhitzten Schönits überein.

Versucht man auf entsprechende Art die Verbindungen festzustellen, die sich aus Schmelzen von Kaliumsulfat und Zinksulfat ausscheiden, so bekommt man Präparate, die im DEBYE-SCHERRER-Diagramm keine Linien zeigen, wenn man Schmelzen mit 40 bis 80 Mol-% Zinksulfat abschreckt. Diese Präparate sind zunächst

glasig und werden erst kristallin, wenn man sie bei 190° oder unter Umständen bei 400° im elektrischen Ofen tempert, und geben dann brauchbare Diagramme. Diese Vorbehandlung der Proben ist in der folgenden Zusammenstellung (Tabelle 2) mit angegeben.

Tabelle 2

Molare Zusammensetzung der Schmelze		Behandlung des Präparates			Die Aufnahmen zeigen
$\%$ ZnSO ₄	$\%$ K ₂ SO ₄	Art	Temperatur des Temperns in °C	Dauer in Stunden	
20	80	abg.	—	—	nur Kaliumsulfatlinien
40	60	abg.	—	—	höchstens schwache Interferenzen
		get.	400	8	gute Interferenzen, gleiche Lage und Intensitäten wie Präparate 50:50 $\%$, also vorwiegend Verbindung 1:1
50	50	abg.	—	—	keine Interferenzen
		get.	190	1½	keine Interferenzen
		abg. get.	190	8	gute Interferenzen wie beim Molverhältnis 40 $\%$ ZnSO ₄ , identisch mit Entwässerungsrückstand vom Schönit, also Verbindung 1:1
		langs. abgek. dann get.	190	½	wie vorhergehendes Präparat
		get.	400	12	wie vorhergehendes Präparat, Wachsen der Kristalle erkennbar an örtlichen Schwärzungen der Linien
60	40	abg.	—	—	keine Linien
		get.	190	8	keine Linien
		get.	400	8	Interferenzen wie Präparate des Molverhältnisses 2:1, also hauptsächlich Langbeinit, Verbindung 1:1 nicht mehr nachweisbar
67	33	abg.	—	—	keine Interferenzen
		abg. get.	190	1½	keine Interferenzen
		abg. get.	190	8	keine Interferenzen
		langs. abgek. get.	190	½	schwache Interferenzen = stärkste Linien des Langbeinit

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Molare Zusammensetzung der Schmelze		Behandlung des Präparates			Die Aufnahmen zeigen
		Art	Temperatur des Temperns in °C	Dauer in Stunden	
% ZnSO ₄	% K ₂ SO ₄				
80	20	abg. get.	400	12	ausgeprägte Langbeinit- struktur, Reihenfolge, Gruppenbildung und In- tensitätsverhältnisse der Linien wie bei 2MgSO ₄ · K ₂ SO ₄
		abg. get.	190	8	schwache Interferenzen
		abg. get.	190	24	deutliche Interferenzen, hauptsächlich noch Lang- beinitlinien, ferner einige Linien von ZnSO ₄
		abg. get. dann get.	190 360	15 24	wie vorhergehendes Präp.

Anmerkung: abg. = abgeschreckt

get. = getempert

langs. abgek. = langsam abgekühlt

Wenn keine andere Behandlung angegeben ist, sind die Präparate vor dem Tempern abgeschreckt worden. Die Verunreinigung durch Zersetzungsprodukte war bei den aufgenommenen Präparaten höchst geringfügig. Auf den Aufnahmen erschienen niemals Linien des Zinkoxyds.

Überblickt man nach diesen Aufnahmen die Verhältnisse im System Zinksulfat–Kaliumsulfat, so sieht man, daß auch aus der Schmelze mit 50 Mol-% der beiden Komponenten sich wieder die Verbindung ZnSO₄ · K₂SO₄ ausscheidet, die auch bei der Entwässerung von Zinkschönit entsteht.

Obwohl Zinksulfat und Magnesiumsulfat mit Kaliumsulfat verschiedene Verbindungen liefern, ist es in beiden Fällen gleichgültig, ob die Systeme von vornherein wasserfrei zur Reaktion gebracht werden oder ob ihnen das Wasser mit Phosphorpentoxyd entzogen werden muß. Das Endresultat ist in beiden Fällen gleich. Nun besteht eine gewisse Schwierigkeit für das Verständnis. Während man sich gut vorstellen kann, daß die fraglichen Verbindungen aus der Schmelze entstehen können, und auch das Auftreten der wasserfreien Doppelsulfate in der 1. oben behandelten Gruppe noch plausibel erscheint, weil sie doch im Aufbau des ursprünglichen Schönitkristalls gewissermaßen vorgebildet sind — die statistische Verteilung der Ionen ist im Schönit und Entwässerungsprodukt gleich —, muß man in der 2. Gruppe annehmen, daß sich die Ionen erst zu der Verteilung im Langbeinit

umordnen müssen. Um festzustellen, wie weit sich diese Reaktion mit den Komponenten durchführen läßt, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

IV. Versuche, die Langbeinite aus festen Stoffen zu erhalten

Kaliumsulfat, das bei 190° getrocknet, und Magnesiumsulfat, das bei 440° entwässert worden war, wurden im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 unter Ausschluß von Feuchtigkeit gut vermischt und so fein verrieben, daß die Mischungen bei den Röntgenaufnahmen ganz gleichmäßig geschwärzte Linien ergaben (Korngrößen zwischen 10^{-3} und 10^{-5} cm). Erhitzte man diese Präparate auf 360°, so zeigten sie weder nach 65 noch nach 220 Stunden auf den DEBYE-SCHERRER-Diagrammen irgendwelche Veränderungen, außer daß sich größere Kristalle der Komponenten gebildet hatten (besonders an den Kaliumsulfatlinien zu sehen). Auch alle sonstigen Versuche, Langbeinit bei Bedingungen darzustellen, unter denen die Bestandteile mit üblichen Hilfsmitteln zerteilt waren und auf Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur gebracht wurden, schlugen fehl. So ist die Darstellung von Langbeiniten aus den Komponenten auf trockenem Wege nicht geglückt.

V. Erörterung der Ergebnisse

Was zunächst den Verlauf des Abbaus angeht, so lassen sich mit Hilfe der Entwässerungsgeschwindigkeit und mit Hilfe von Röntgenaufnahmen der Zwischenprodukte keine neuen Phasen oder Verbindungen feststellen, wenn man isotherm und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen entwässert. In mehreren Angaben des Schrifttums sind solche Zwischenverbindungen beschrieben, über deren Existenz (Leonit und Löweit) kein Zweifel besteht. Außerdem wollen verschiedene Forscher noch andere Zwischenstufen gefunden haben, besonders bei anderen Verfahren zu entwässern, indem sie beispielsweise die Temperatur gesteigert und die Zusammensetzung des Rückstandes in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt haben. Falls sich auf diesem Wege noch andere Phasen bilden sollten — in vielen Fällen reichen die bisherigen Angaben darüber nicht aus oder widersprechen einander —, dann würde die Nachweisbarkeit nach den oben mitgeteilten Erfahrungen wohl auf die Temperaturwirkung und das damit verbundene Kristallwachstum zurückzuführen sein.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt ferner, daß sich beim Entwässern durch Trockenmittel oder durch Erhitzen und aus der

Schmelze die gleichen stabilen Endprodukte bilden. Da mit der angewendeten Methode nur kristallisierte Verbindungen gefaßt werden können und sich diese bei entsprechenden Verhältnissen nach den gleichen kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten aus den Bausteinen aufbauen müssen, ist diese Übereinstimmung von vornherein zu erwarten. Es bleibt nur die Tatsache zu erklären, warum aus den Schöniten in der einen Gruppe wasserfreie Verbindungen vom Verhältnis 1:1 und in der anderen Gruppe Verbindungen 1:2 (Langbeinite) entstehen. Da es sich bei den Vitriolbildnern um Elemente handelt, die in kristallchemischer Hinsicht bezüglich der Ladungen, der Größen- und der Polarisationsverhältnisse ähnlich sind, muß man zu diesem Zweck die Größenverhältnisse der beiden beteiligten Ionen näher ins Auge fassen. Sie sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Dort finden sich für alle Schönitbildner außer Kupfer, Eisen und Cäsium die Verhältnisse der Ionenradien $\text{Me}^{++} : \text{Me}^{+}$ nach dem Absolutwert geordnet. Außerdem sind die zu den betreffenden Kationen gehörigen Doppelverbindungen aufgeführt, die mit dem höchsten und niedrigsten Wassergehalt aus wäßrigen Lösungen auskristallisieren können (mit den höchsten beobachteten Temperaturen für die Schönite und den niedrigsten für die Langbeinite), ferner diejenigen, die beim isothermen Entwässern mit Trockenmitteln aus den Schöniten und die aus den Schmelzen entstehen. Die Quotienten der Ionenradien sind mit den von V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ angegebenen Werten berechnet. Die Angaben über die aus Lösungen auskristallisierenden Verbindungen beruhen auf den von A. BENRATH²⁾ veröffentlichten Polythermen der Systeme, die neben einem Vitriolbildner Alkalisulfat enthalten. Die spärlichen Angaben über die aus Schmelzen entstehenden Verbindungen sind der Zusammenstellung im LANDOLT-BÖRNSTEIN³⁾ entnommen, zum Teil nach den eigenen Untersuchungen eingetragen. Es sind nur die aus Schmelzdiagrammen zu entnehmenden Verbindungen und nicht die sonst (z. B. von MALLET) beschriebenen Verbindungen berücksichtigt.

Wenn man aus dieser Zusammenstellung Schlüsse ziehen will, dann muß man die Einschränkungen berücksichtigen, denen diese Folgerungen wegen der Unsicherheiten in den Voraussetzungen unter-

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927), 1270.

²⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 183 (1929), 296; 189 (1930), 82; 195 (1931), 247; 202 (1931), 161; 203 (1932), 405; 208 (1932), 169.

³⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, Bd. I (1923), S. 594ff.

Tabelle 3

Ionenpaar	Radien- quotient	Verbindungen aus wäßrigen Lösungen				
		Typ	höchste beobachtete Bildungstemperatur in °C	niedrigste Bildungstemperatur in °C	im Ent- wässe- rungs- rückstand	aus der Schmelze
Cd : K	0,775	nur 1:1:4 kein 2:1	20			3:1 2:1
Cd : NH ₄	0,721	1:1:6 2:1	45,5	50		
Cd : Tl	0,692	nur 3:1:5 2:1	82	70,5		
Cd : Rb	0,692	1:1:6 2:1	30	57		
Mn : K	0,684	nur 1:1:4 2:1	40	25		2:1
Mn : NH ₄	0,636	1:1:6 2:1	rd. 46	rd. 30	2:1 1:1	
Zn : K	0,623	1:1:6	100			1:1 2:1 1:1 2:1
Co : K	0,616	1:1:6	90			
Mn : Tl	0,611	1:1:6 2:1	30	25	2:1	
Mn : Rb	0,611	1:1:6 2:1	33	28		
Mg : K	0,586	1:1:6 2:1	47,5	66,5	2:1	2:1
Ni : K	0,586	1:1:6	100			
Zn : NH ₄	0,580	1:1:6	100		1:1	
Co : NH ₄	0,573	1:1:6	100		1:1	
Zn : Tl	0,556	1:1:6	100			
Co : Tl	0,550	1:1:6	94			
Co : Rb	0,550	1:1:6	100			
Mg : NH ₄	0,545	1:1:6	100			
Ni : NH ₄	0,545	1:1:6	100			
Mg : Tl	0,523	1:1:6	87			
Ni : Tl	0,523	1:1:6	100		1:1	
Ni : Rb	0,523	1:1:6	100			

Anmerkung: Die Verbindungen sind bezeichnet entsprechend der Reihenfolge $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$, H_2O .

liegen. Zunächst findet man in der Literatur die Ionenradien mit verschiedenen Werten angegeben. Hier sind die Daten benutzt, die aus Messungen an Kristallen herkommen. Bei den anderen Methoden weichen die gefundenen Ionenradien von diesen Meßwerten ab, während sich die Reihenfolge der Ionen (nach ihrer Größe geordnet) praktisch nicht ändert. Wenn man andere Zahlen für die Ionenradien zugrunde legt, ändert sich damit wohl der absolute Wert der berechneten Radienquotienten, nicht aber die nach dem Größenverhältnis aufgestellte Reihenfolge. Eine zweite Unsicherheit liegt

in der Angabe begründet, bis zu welcher Temperatur in den Lösungen Schönit beobachtet worden ist und von welcher Temperatur ab Langbeinit. Zunächst gelten diese Temperaturen, worauf ausdrücklich hingewiesen sei, in vielen Fällen nicht für kongruente Löslichkeit. Sie sind da, wo noch andere Verbindungen auftreten, bestimmt für gleichzeitig anwesende andere Bodenkörper (Dreisalzpunkte) und werden also sicher durch die Eigenschaften der anderen Salze mit beeinflußt sein. Außerdem können auch die Existenzgebiete der Schönite zu höheren Temperaturen hin vergrößert erscheinen durch die Überschreitungen, die gerade in Sulfatlösungen gern auftreten. Man kann aber auf alle Fälle dort, wo solche Erscheinungen im Spiele sind, die Tendenz zur Bildung eines Langbeinit als gering betrachten.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich jetzt folgende Schlüsse für die wasserfreien Verbindungen aus der Tabelle 3 ableiten:

1. Ist das zweiwertige Kation schon verhältnismäßig groß gegenüber dem einwertigen (vgl. Cd^{++} und K^+), dann tritt in wäßrigen Lösungen kein Schönit auf und kein Langbeinit, der sich noch aus der Schmelze neben einer Verbindung $3\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ bilden kann. Auf den gleichen Grund wird man auch sonst die Abweichungen zurückführen können, die das Cd^{++} -Ion bei der Doppelsalzbildung gegenüber den anderen Vitriolbildnern zeigt.

2. Die Kombinationen, die in wäßrigen Lösungen, beim Entwässern und aus der Schmelze Langbeinite liefern, müssen einen mittleren Wert für den Radienquotienten haben.

3. Diejenigen Schönite, die gegen Temperaturerhöhung in wäßrigen Lösungen am unempfindlichsten sind, entstehen, wenn ein verhältnismäßig kleines zweiwertiges Kation mit einem großen einwertigen Kation kombiniert ist. Diese Schönite spalten ihr Wasser ab, ohne sich in Langbeinite umlagern zu können, weil eben bei diesen Systemen die Tendenz, Langbeinite zu liefern, gering oder verschwindend klein ist.

Diese Zusammenhänge, die man der ganzen Zusammenstellung entnehmen kann, treten noch besser hervor, wenn man die Kombinationen betrachtet, die ein bestimmtes zweiwertiges Ion mit verschiedenen einwertigen Ionen liefert. Man vergleiche etwa die Cadmium-Kalium-, Cadmium-Ammonium- und Cadmium-Rubidium-Verbindungen untereinander, ebenso für sich die Magnesium-Kalium-, die Magnesium-Ammonium- und die Magnesium-Thallium-Verbindungen oder die Mangan-Kalium- und Mangan-Ammonium-

Verbindungen. Daß diese allgemeinen Zusammenhänge durch gewisse besondere Eigenschaften der Ionen noch abgeändert werden können, springt an einigen besonderen Fällen in die Augen. Zunächst zeigt sich, daß Thalliumschönite im allgemeinen verhältnismäßig leicht zu entwässern sind. Nur der Nickel-Thalliumschönit ist, wohl wegen des extremen Größenverhältnisses, bis hinauf auf 100° beobachtet worden. Deshalb treten sie vielleicht da nicht auf, wo man sie noch erwarten müßte (Cd-Tl zwischen Cd-NH₄ und Cd-Rb!). Soweit untersucht, gelten aber die oben für die wasserfreien Verbindungen aufgestellten Regeln auch für die Thalliumverbindungen. Ferner fällt auf, daß Magnesium-Kalium-Schönit in wäßrigen Lösungen noch glatt Langbeinit liefert und Nickel-Kalium-Schönit trotz des gleichen Größenverhältnisses (für die unbeeinflussten Ionen!) dies nicht tut. Beim Magnesium ist also noch eine deutliche Tendenz zur Langbeinitbildung vorhanden, die sich auch in der Schmelze bemerkbar macht. Man muß aber den Entwässerungsrückstand des Magnesium-Kalium-Schönits doch auf höhere Temperaturen erhitzen, um Langbeinit zu bekommen gegenüber etwa den Entwässerungsprodukten von Mangan-Schöniten. Daraus könnte man folgern, daß die Tendenz zur Langbeinitbildung geringer ist als bei den Manganverbindungen mit dem dafür günstigeren Radienquotienten. Kobalt-Kalium-Schönit und Zink-Kalium-Schönit sollen in wäßrigen Lösungen noch bei höheren Temperaturen beständig sein. Daß bei der Zinkverbindung die Neigung, Langbeinit zu bilden, schwach ist, zeigt das Vorhandensein der entwässerten Verbindung 1 : 1; daß diese Neigung aber vorhanden ist, beweist die Langbeinitbildung aus der Schmelze. Während aber bei der Zusammensetzung 1 : 1 die entsprechende Verbindung durch 8 stündiges Tempern der abgeschreckten Schmelze bei 190° glatt erhalten werden kann, muß die abgeschreckte Schmelze 2 : 1 längere Zeit auf 400° erhitzt werden, um Langbeinit zu liefern (vgl. Tabelle 2; man vergleiche auch die langsam abgekühlte Schmelze, die nach $\frac{1}{2}$ Stunde auf 190° gehalten wurde und wenige schwache Langbeinitlinien ergab). In diesem Fall ist also der Langbeinit noch bei hohen Temperaturen zu erhalten. Auch das nach dem Radienverhältnis folgende System Kobalt-Kaliumsulfat, das sich in wäßriger Lösung nicht ganz in das Bild einpaßt, liefert im Schmelzdiagramm wieder den Langbeinit neben der Verbindung 1 : 1.

Um das hier in großen Zügen umrissene Bild noch auszufüllen, müßte noch weiteres Material über die Natur der Entwässerungs-

rückstände und besonders über die Frage beigebracht werden, wie weit die Kombinationen, die in wäßrigen Lösungen nach unseren bisherigen Kenntnissen bis 100° nur Schönite liefern, aus dem Schmelzfluß noch Langbeinit bilden, um gewissermaßen die kristallchemische Grenze für diesen Bautyp festzulegen. Ebenso fehlt bisher der strikte Nachweis, daß Langbeinit in solchen wäßrigen Lösungen bis 100° nicht existenzfähig ist (besonders bei den Ionenpaaren, deren Größenverhältnis sich dem des Wertes für $Mg^{++}:K^{+}$ nähert). Außerdem wäre es reizvoll, der Frage nachzugehen, ob die Verbindungen 1:1, die beim Entwässern entstehen, nicht um so leichter gebildet werden, je mehr sich der Radienquotient von den für Langbeinit günstigen Werten nach unten entfernt.

In diesem Zusammenhang bleibt noch die Frage offen, wie sich bei der Entwässerung der dazu befähigten Systeme Langbeinite bilden können. Mit den verwendeten Hilfsmitteln (und wohl überhaupt) läßt sich die Rolle, die das Wasser bzw. der Wasserdampf bei diesen Umsetzungen spielt, nicht festlegen. Man kann auch aus den Röntgenaufnahmen der Präparate nicht entscheiden, ob sich nach dem Zusammenbruch des Schönitgitters sofort Langbeinit in so kleinen Kristallen bildet, daß er sich bei der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme nicht bemerkbar machen kann (Größe unter 10^{-6} cm) und nachher beim Tempern nur rekristallisiert oder ob ein aktives Zwischenprodukt entsteht und dieses sich beim Tempern chemisch weiter zu Langbeinit verändert. Auch die Entscheidung dieser Frage auf chemischem Wege dürfte sehr schwierig sein. Nach den bisherigen Beobachtungen zeichnet sich das scheinbar „amorphe“ Entwässerungsprodukt durch größere Reaktionsfähigkeit (gegenüber Wasserdampf und anderen Reagenzien) aus gegenüber dem noch feinkristallinen getemperten Langbeinit, selbst wenn dieser gute DEBYE-SCHERRER-Linien liefert, also Korngrößen von 10^{-3} — 10^{-5} cm aufweist. Ob dieses Verhalten nur auf die kleine Teilchengröße zurückgeführt werden kann, soll noch geprüft werden. Gegenüber den fehlgeschlagenen Versuchen, Langbeinit aus den möglichst fein verteilten Komponenten darzustellen, kann man die Entstehung des Langbeinit aus dem Entwässerungsprodukt des Schönits vorerst nur durch die molekulardisperse Verteilung der beiden Sulfate erklären.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden röntgenographische Untersuchungen über die Entwässerung von Schöniten beschrieben. Im Verlauf der

Entwässerung sind röntgenographisch keine Zwischenstufen nachweisbar.

Die Schönite, aus deren wäßrigen Lösungen bisher keine Langbeinite erhalten werden konnten, hinterlassen als Entwässerungsrückstand eine Verbindung der Formel $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{Me}^{\text{I}}_2\text{SO}_4$. Die Schönite, aus deren wäßrigen Lösungen sich bei höheren Temperaturen bereits Langbeinite bilden können, geben beim Entwässern einen Rückstand, der im DEBYE-SCHERRER-Diagramm zunächst keine Linien aufweist. Nach dem Erhitzen dieser Rückstände auf geeignete Temperaturen zeigen sich die entsprechenden Langbeinitlinien. Daß dabei die überschüssige Menge „Alkalisulfat“ frei wird, ist am Beispiel des Mangan-Thallium-Schönits gezeigt worden. Es ist gleichgültig, ob man die Entwässerung bei niedrigerer Temperatur unter Mithilfe eines Trockenmittels oder bei höherer Temperatur allein durch die Wärmezufuhr isotherm vornimmt. Es bilden sich die gleichen stabilen Endprodukte.

An den Systemen Magnesiumsulfat-Kaliumsulfat und Zinksulfat-Kaliumsulfat ist festgestellt worden, daß die beim Entwässern der Schönite entstehenden wasserfreien und wohlkristallisierten Endprodukte mit den aus wasserfreien Schmelzen auskristallisierenden Verbindungen übereinstimmen.

Es ist versucht worden, aus wasserfreiem Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat Langbeinit auf trockenem Wege herzustellen. Die Versuche beim üblichen Verteilungsgrad und bei Temperaturen unter der Schmelztemperatur sind fehlgeschlagen.

Bei der Erörterung der Ergebnisse ist gezeigt worden, daß die Neigung, Langbeinite zu bilden, verknüpft ist mit einem bestimmten Größenverhältnis der beiden beteiligten Kationen und daß auch die Beständigkeit der Schönite in wäßrigen Lösungen davon abhängt.

Zum Schluß danke ich dem Vorsteher des hiesigen Mineralogischen Instituts Herrn Prof. Dr.-Ing. H. EHRENBURG herzlich dafür, daß er uns für die Aufnahmen der Kobalt- und Nickelsalze die Röntgeneinrichtung seines Instituts zur Benutzung überließ und uns mit wertvollem Rat unterstützte.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1938.

Zur Kenntnis des Zinknitrides¹⁾

Metallamide und Metallnitride

IV. Mitteilung²⁾

Von ROBERT JUZA, ANNA NEUBER und HARRY HAHN

Vor kurzem haben wir über Zinkamid berichtet, unter anderem auch über die thermische Zersetzung des Amides zum Nitrid²⁾. Diese Versuche waren der Ausgangspunkt für die im folgenden beschriebene Untersuchung des Zinknitrides, die zunächst an solchen, aus dem Amid hergestellten Präparaten, im folgenden als Zn_3N_2 I bezeichnet, durchgeführt wurde.

Nach Abschluß unserer ersten Untersuchungen erschien eine Arbeit von SSUCHODSKI und GORBUNOWA³⁾, in der mitgeteilt wurde, daß durch Erhitzen von Zinkstaub im Ammoniakstrom bei 550° Zinknitridpräparate erhalten wurden, die allerdings noch einen großen Prozentsatz nicht umgesetztes Zink enthielten. Mit diesen Präparaten haben SSUCHODSKI und GORBUNOWA die Bildungswärme des Nitrides bestimmt und zu + 24,06 kcal gefunden. Da unsere eigenen Versuche an den aus Amid hergestellten Präparaten eine Bildungswärme von + 5 kcal ergeben hatten, erschien es uns erforderlich, unsere Versuche auf Präparate, die aus Zinkmetall und Ammoniak hergestellt werden, auszudehnen, um zu entscheiden, ob sich die auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparate grundsätzlich unterscheiden, oder ob ein Fehler vorliegt.

Es gelang uns durch Variieren der Versuchsbedingungen aus Zinkstaub und Ammoniak praktisch 100%ige Präparate herzustellen, die im folgenden mit Zn_3N_2 II bezeichnet werden. Mit diesen Präparaten wurden unsere ersten Versuche wiederholt. Der Widerspruch zwischen unseren ersten thermochemischen Messungen und den oben

¹⁾ Vgl. das Vortragsreferat in Z. angew. Chem. 51 (1938), 189.

²⁾ III. Mitteilung: R. JUZA, K. FASOLD u. W. KUHN, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 86.

³⁾ W. A. SSUCHODSKI u. K. M. GORBUNOWA, Chem. Zbl. 1935 II, 3367, Original russisch.

angeführten Untersuchungen von SSUCHODSKI und GORBUNOWA wurde zugunsten des von uns bestimmten Wertes entschieden.

I. Darstellung der Präparate

Zn₃N₂ I: Es wurde zunächst Zinkamid aus Zinkdiäthyl und Ammoniak hergestellt; die Arbeitsweise ist in unserer vorstehend erwähnten Arbeit beschrieben worden. Durch thermische Zersetzung der Amidpräparate bei etwa 330° erhielt man, unter gleichzeitiger Kontrolle der von dem Präparat abgegebenen Ammoniakmenge, Zinknitrid. Die Analysenzahlen der verwendeten Amidpräparate, ebenso die Temperatur und Dauer der thermischen Zersetzung und die Zusammensetzung der erhaltenen Nitride sind in Tabelle 1 angegeben. Die Präparate, die man auf diesem Wege darstellte, enthielten immer eine gewisse Menge Kohlenstoff, da die Zinkamidpräparate nicht ganz frei von organischen Beimengungen erhalten werden konnten.

Tabelle 1
Zinknitrid I — Präparate

Nr.	Zinkamid ¹⁾		Zersetzung		Zinknitrid ²⁾			
	% Zn	% NH ₂	Stdn.	t° C	% Zn	% N		Verwendung
1	66,4	30,2	240	300	85,9	12,8	98,7	Dichte
2	64,5	30,9	24	330	85,8	12,6	98,4	Dichte, Kalorimetrie
3	65,2	31,0	24	320	84,9	12,4	97,3	Dichte, Kalorimetrie

Zn₃N₂ II: Wie schon oben angeführt, wurde von SSUCHODSKI und GORBUNOWA mitgeteilt, daß aus Zinkstaub und Ammoniak bei 550° Präparate dargestellt wurden, die neben Zink im allgemeinen 9—20, in einem Falle 41,3% Zn₃N₂ enthielten. Wir haben auf dem grundsätzlich gleichen Wege bei Einhalten der im folgenden beschriebenen Arbeitsweise reine Präparate erhalten: 6—7 g Zinkstaub (SCHUCHARDT) wurden in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem Hartglasrohr befand, 17 Stunden auf 500°, 8 Stunden auf 550° und 16 Stunden auf 600° in einem starken Ammoniakstrom erhitzt. Dabei destillierten etwa 3 g Zink ab. Der Rest blieb als Zinknitrid zurück. Bei dieser Arbeitsweise schmilzt das Zink, das erst oberhalb seines Schmelzpunktes vollständig in das Nitrid übergeht, nicht zusammen; anscheinend überziehen sich die Zinkteilchen schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur mit einer Nitridschicht, die ein Zusammenschmelzen verhindert. Die Analysen der so erhaltenen Präparate sind in Tabelle 2

¹⁾ Ber.: 67,1% Zn, 32,9% NH₂.

²⁾ Ber.: 87,5% Zn, 12,5% N.

Tabelle 2
Zinknitrid II — Präparate

Nr.	% Zn	% N		Verwendung	Nr.	% Zn	% N		Verwendung
1	86,2	12,5	98,7	} Kalorimetrie	4	87,6	11,5	99,0	therm. Zers.
2	87,2	11,6	98,8		5	87,1	12,1	99,2	} Dichte, Kalor.
3	86,7	12,1	98,8		6	86,8	12,2	98,9	

angegeben. Man erhält nur etwa 99%ige Präparate, was in erster Linie darauf zurückzuführen ist, daß auch der verwendete Zinkstaub nicht ganz 100%ig an Zink ist. Die optimale Darstellungstemperatur liegt, wie man aus Tabelle 3 ersehen kann, bei etwa 600°; darüber und darunter erhält man wesentlich niedriger-prozentige Präparate.

Tabelle 3
Einfluß der Temperatur

Nr.	Stunden	t° C	% N	Nr.	Stunden	t° C	% N
1	17	500	1,8	3	17	600	12,1
2	17	550	1,3	4	18	650	0,04

2. Analysenmethode

Bei der Analyse der Zinknitridpräparate mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß die Präparate, insbesondere die Zn_3N_2 I-Präparate, beim Auflösen in Säure unter Umständen nur einen Teil ihres Stickstoffes als Ammoniakstickstoff, den anderen Teil als elementaren Stickstoff abgaben. Es wurde deshalb beim Lösen der Präparate folgendermaßen verfahren:

Die Zinknitridpräparate, die in einer dünnwandigen Glaskirsche eingeschmolzen waren, wurden in eine trockene, mit Stickstoff gefüllte Flasche gegeben. Die Flasche wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter und ein Glashahn führten. In der Flasche wurde ein kleiner Unterdruck hergestellt, und dann die Glaskirsche durch Schütteln der Flasche zerschlagen. Aus dem Tropftrichter wurden wenige Tropfen Salzsäure zugegeben. Dabei darf die Salzsäure nicht auf eine größere Menge des Präparates tropfen, da in diesem Falle die Umsetzung zu stürmisch und unter thermischer Zersetzung des Nitrides vor sich gehen würde. Nach einigen Stunden war das Nitrid durch Hydrolyse bzw. Einwirkung der Salzsäuredämpfe so weit zersetzt, daß man eine größere Menge von Salzsäure zulassen konnte. In der erhaltenen Lösung wurde der Stickstoff durch Destillation, das Zink als Pyrophosphat bestimmt.

3. Einige Eigenschaften des Zinknitrides

Das aus Zinkamid hergestellte Nitrid (Zn_3N_2 I) war ein sehr feinteiliges schwarzes Pulver. Es gab nur sehr schwache Röntgeninterferenzen; es ist demnach, seiner verhältnismäßig tiefen Darstellungstemperatur entsprechend, nur wenig kristallisiert. An der Luft zersetzen sich die aus dem Amid erhaltenen Präparate langsam. Die aus Zinkstaub und Ammoniak erhaltenen Präparate (Zn_3N_2 II) sind schwarzgrau, also etwas heller gefärbt. Sie geben sehr scharfe Röntgeninterferenzen und sind an der Luft wesentlich beständiger.

In 2 n-Salzsäure und -Schwefelsäure ist Zinknitrid leicht löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich schnell, der Stickstoff wird jedoch zum großen Teil als elementarer Stickstoff abgegeben. 2 n-Natronlauge löst das Nitrid in der Kälte langsam, in der Hitze stürmisch unter Ammoniakentwicklung.

Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom werden die Präparate bei etwa 400° oberflächlich etwas heller, bei 730° werden sie unter Aufglühen vollständig oxydiert. Beim Anheizen des Zinknitrides im Wasserstoffstrom beginnt bei 400° eine schwache Umsetzung zu Ammoniak; sie wird bei Temperatursteigerung bis 600° immer stärker und verläuft bei dieser Temperatur rasch und vollständig. Im Ammoniakstrom zersetzt sich das Zinknitrid, vgl. Tabelle 3, bei Temperaturen über 600° , im Stickstoffstrom schon bei wesentlich tieferen Temperaturen.

4. Dichte, magnetische Suszeptibilität und Kristallstruktur

Die Dichte der Zinknitridpräparate wurde pyknometrisch mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt. Die aus dem Amid hergestellten Präparate ergeben, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, wesentlich kleinere Werte als die aus dem Metall gewonnenen. Dies ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß die Zn_3N_2 I-Präparate etwas Kohlenstoff enthielten und daß sie als sehr feinteilige Präparate bei der Dichtebestimmung nicht vollständig luftfrei gepumpt werden

Tabelle 4
Dichte

Präp. Nr.	Einwaage	$d_{25}^{25}/4$	Präp. Nr.	Einwaage	$d_{25}^{25}/4$
Zn_3N_2 I					
1	0,4407	5,81	2	0,2220	5,75
2	0,3170	5,93	3	0,6608	5,82
Zn_3N_2 II					
5	0,8494	6,21	6	0,8050	6,22

konnten. Der mit Zn_3N_2 II bestimmte Wert von 6,22 ist zweifellos der zuverlässigere. Mit diesem Wert berechnet man für Zinknitrid ein Molekularvolumen von $36,1 \text{ cm}^3$.

Ferner wurde die magnetische Suszeptibilität von drei Zinknitridpräparaten mit einer magnetischen Waage nach Gouy bestimmt. Die Präparate waren, allerdings nur sehr schwach, ferromagnetisch verunreinigt. Deshalb wurden die gemessenen Suszeptibilitäten auf Feldstärke ∞ extrapoliert. Das Zinknitrid ist mit einer Grammsuszeptibilität von $-0,30$ (vgl. Tabelle 5) schwach diamagnetisch.

Tabelle 5
Magnetische Suszeptibilität

Nr.	Einwaage	χ_g bei 8420 Gauss	χ_g bei 10900 Gauss	$\chi_g \infty$
1	2,7133	-0,278	-0,284	-0,303
2	3,0267	-0,220	-0,237	-0,295
3	3,0140	-0,252	-0,262	-0,298

Mittelwert: $-0,30_0$

Von den Zn_3N_2 II-Präparaten wurden einige Röntgenaufnahmen gemacht. Eine vorläufige Auswertung dieser Aufnahmen ergab für das Zinknitrid mit großer Wahrscheinlichkeit das Mn_2O_3 -Gitter, $D5_3$ -Typ, Raumgruppe T_h^7 , $a = 9,77^1$).

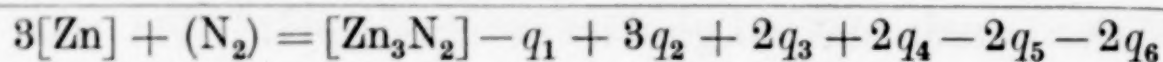
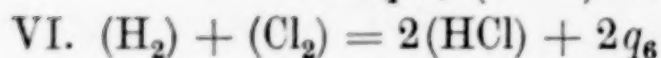
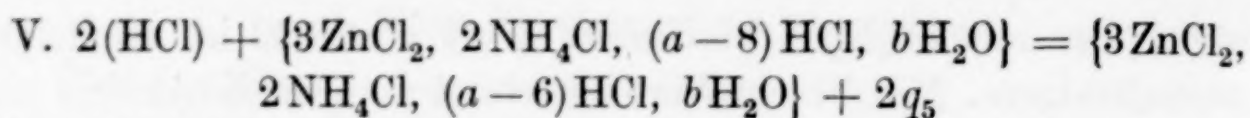
5. Bildungswärme des Zinknitrides

Die Bildungswärme des Zinknitrides wurde durch Lösungskalorimetrie mit Salzsäure in einem Unterwasserkalorimeter bestimmt. Aus dem eingangs angeführten Grunde wurden zwei Meßreihen, mit aus Zinkamid und aus Zinkstaub hergestellten Präparaten durchgeführt.

Der Bestimmung wurde folgendes thermochemisches Gleichungsschema zugrunde gelegt:

- I. $[\text{Zn}_3\text{N}_2] + \{a\text{HCl}, b\text{H}_2\text{O}\} = \{3\text{ZnCl}_2, 2\text{NH}_4\text{Cl}, (a-8)\text{HCl}, b\text{H}_2\text{O}\} + q_1$
- II. $3[\text{Zn}] + \{a\text{HCl}, b\text{H}_2\text{O}\} = \{3\text{ZnCl}_2, (a-6)\text{HCl}, b\text{H}_2\text{O}\} + 3\text{H}_2 + 3q_2$
- III. $2[\text{NH}_4\text{Cl}] + \{3\text{ZnCl}_2, (a-6)\text{HCl}, b\text{H}_2\text{O}\} = \{3\text{ZnCl}_2, 2\text{NH}_4\text{Cl}, (a-6)\text{HCl}, b\text{H}_2\text{O}\} + 2q_3$
- IV. $(\text{N}_2) + 4(\text{H}_2) + (\text{Cl}_2) = 2[\text{NH}_4\text{Cl}] + 2q_4$

¹⁾ Wir berichten demnächst in anderem Zusammenhang über die Kristallstruktur des Zinknitrides.



Von der erforderlichen thermischen Größe wurde die Lösungswärme q_1 des Zinknitrides und die des Zinks q_2 bestimmt. q_3, q_4, q_5 und q_6 wurden der Literatur entnommen.¹⁾ Bei der Bestimmung der Lösungswärmen wurde eine 2,717 n-Salzsäure verwendet; die Bestimmungen wurden bei 18–19° C in 496 cm³ Lösung durchgeführt.

Lösungswärme des Zinknitrides: Die Arbeitsweise schließt sich der früher beschriebenen an.¹⁾ Die Versuchsergebnisse sind in

Tabelle 6
Lösungswärmen des Zinknitrides

Nr.	Präparat Nr.	Einwaage g	$\Delta t_{\text{kor.}}$	Lös.-Wärme kcal	Lös.-Wärme kor. kcal
Zn₃N₂ I					
1	2	0,3411	0,472	146,3	147,8
2	2	0,7183	0,986	146,7	148,2
3	3	0,5281	0,727	144,7	147,6
4	3	0,4709	0,644	144,4	147,3
5	3	0,6191	0,847	144,7	147,6
Zn₃N₂ II					
6	2	0,6952	0,989	150,0	
7	2	0,8250	1,149	148,4	
8	1	0,8004	1,108	145,8	
9	3	1,0884	1,507	145,8	
10	5	0,7032	1,004	150,6	
11	5	0,6670	0,942	150,5	
12	5	0,4510	0,630	148,8	

Mittelwert ²⁾: 148,2 ± 0,5 kcal

Tabelle 6 zusammengestellt. Die Lösungswärmen der aus Zinkamid hergestellten Präparate wurden um 1 (Präparat 2) bzw. 2% (Präparat 3) erhöht, da diese Präparate Kohlenstoff enthielten, der zur Lösungswärme nichts beiträgt. Von weiteren Korrekturen wurde abgesehen, da diese unsicher und wahrscheinlich auch nur klein waren. Die Versuche zeigen, daß die aus Amid und die aus Zinkmetall hergestellten Präparate innerhalb der Versuchsfehler die gleichen Werte geben. Der Mittelwert ist +148,2 ± 0,5 kcal.

¹⁾ R. JUZA, K. FASOLD u. CHR. HAEBERLE, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 75.

²⁾ Bei der Mittelwertbildung wurden für Zn₃N₂ I die korrigierten Werte verwendet.

Lösungswärme des Zinks: Die in der Literatur vorliegenden Bestimmungen der Lösungswärme des Zinks konnten nicht verwendet werden, da keine Werte für die bei unseren Messungen herrschenden Bedingungen vorhanden waren. Das verwendete Zinkmetall („Kahlbaum“) wurde in geeigneter Weise in Späne gedreht und unter Zusatz von wenigen Zehntel-Milligramm Platinchlorwasserstoffsäure gelöst. Die gefundenen Lösungswärmen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Der Mittelwert ist $+30,1 \pm 0,1$ kcal.

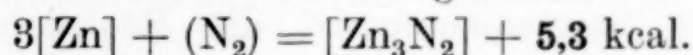
Tabelle 7
Lösungswärme des Zinks

Nr.	Einwaage	$\Delta t_{\text{kor.}}$	Lös.-Wärme kcal	Nr.	Einwaage	$\Delta t_{\text{kor.}}$	Lös.-Wärme kcal
1	0,8238	0,801	30,3	5	0,6000	0,579	30,0
2	0,2893	0,284	29,9	6	0,6002	0,579	30,0
3	0,3004	0,290	30,0	7	0,5996	0,588	30,5
4	0,3005	0,290	30,0	8	0,6003	0,587	30,4

Mittelwert: $30,1 \pm 0,08$ kcal

Bezüglich der anderen erforderlichen thermischen Größen sei auf die Zusammenstellung in der Arbeit von R. JUZA, K. FASOLD und W. KUHN¹⁾ verwiesen: $q_3 = -4,1$ kcal, $q_4 = +74,8$ kcal, $q_5 = +17,2$ kcal, $q_6 = +21,9$ kcal.

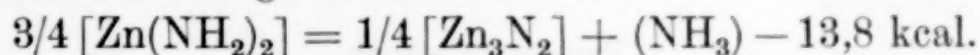
Nach dem vorstehenden Gleichungsschema berechnet man:



Dieser Wert dürfte auf wenigstens ± 1 kcal genau sein.

6. Zur Thermodynamik des Systems Zn/NH_3 und Zn/N_2

Zinkamid hat, wie unsere früheren Untersuchungen gezeigt haben, eine Bildungswärme von $+34,9$ kcal. Mit Hilfe der oben angeführten Bildungswärme des Zinknitrides erhält man als Wärmetönung der thermischen Zersetzung des Zinkamides:



Eine Überschlagsrechnung nach der NERNST'schen Näherungsgleichung zeigt, daß die Ammoniakdrucke, die sich bei der thermischen Zersetzung des Zinkamides zum Nitrid bei etwa 300° einstellen, wahrscheinlich keine Gleichgewichtsdrucke sind. Man berechnet als Gleichgewichtsdrucke sehr viel höhere Werte und es konnte von uns auch niemals eine Druckeinstellung von oben beobachtet werden.

In ähnlicher Weise ist das bei der Zersetzung des Amides gebildete Zinknitrid unter den bei seiner Darstellung herrschenden Bedingungen

¹⁾ R. JUZA, K. FASOLD u. W. KUHN, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 86.

nicht stabil. Einer Bildungswärme von 5 kcal entsprechen bei 300° C Gleichgewichtsdrucke von vielen Tausend Atmosphären. Daß die Darstellung auf diesem Wege gelingt, ist darauf zurückzuführen, daß das Zinknitrid eine außerordentlich kleine Zersetzungsgeschwindigkeit hat. Wir haben die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 350° und bei 600° tensimetrisch untersucht. Bei 350° stellte sich im Vakuum, die Druckeinstellung wurde mit einem McLEOD-Manometer verfolgt, im Verlauf von 10 Tagen nur ein Druck von etwa 1 mm ein und selbst bei 600° bekam man in der gleichen Zeit nur etwa 70 mm Stickstoffdruck.

Bezüglich der Darstellung des Zinknitrides aus Metall und Ammoniak kann man eine Parallele zur Darstellung der Fe_2N - und Fe_4N -Phasen aus Eisen und Ammoniak ziehen. Es handelt sich hier um Nitride, deren Synthese aus Metall und Stickstoff mit den experimentell erreichbaren Stickstoffdrucken nicht möglich ist, da die Gleichgewichtsdrucke zu hoch liegen¹⁾. Hingegen führt die Umsetzung des Metalls mit Ammoniak zum Nitrid, wenn ein, von der Temperatur abhängiges, bestimmtes Verhältnis der Partialdrucke von Ammoniak und Wasserstoff nicht unterschritten wird. Die Verwendung von schnell strömendem Ammoniak lieferte bei 600° das Zinknitrid, bei höherer Temperatur ist das Ammoniak offenbar schon, trotz seiner hohen Strömungsgeschwindigkeit, zu stark dissoziiert und bei tieferen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein.

Es wäre schließlich einiges über den Vergleich der Eigenschaften des Zinknitrides mit den Eigenschaften der Nitride der Metalle der ersten Nebengruppen des periodischen Systems zu sagen. Da unsere Untersuchungen über diese Nitride jedoch noch nicht abgeschlossen sind, soll eine solche Einordnung einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

1. Zinknitrid wurde durch thermische Zersetzung von Zinkamid und durch Einwirkung von Ammoniak auf erhitzten Zinkstaub hergestellt.

2. Es werden einige Eigenschaften des Zinknitrides, Verhalten gegen Säuren und Lauge, Einwirkung einiger Gase bei höherer Temperatur und thermische Zersetzbarkeit, angegeben.

¹⁾ Vgl. E. LEHRER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 383 und P. H. EMMET, S. B. HENDRICKS u. ST. BURNAUER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1930), 1456.

3. Die Dichte des Zinknitrides wurde zu 6,22, die magnetische Grammsuszeptibilität zu $-0,30$, die Bildungswärme zu $+5,3$ kcal bestimmt.

4. Die Kenntnis der Bildungswärmen von Zinkamid und Zinknitrid gestattet einige Bemerkungen zur Thermodynamik der Systeme Zn/NH_3 und Zn/N_2 .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir unseren Dank für die Unterstützung dieser Arbeit aus; die eine von uns dankt ferner der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1938.

nicht stabil. Einer Bildungswärme von 5 kcal entsprechen bei 300° C Gleichgewichtsdrucke von vielen Tausend Atmosphären. Daß die Darstellung auf diesem Wege gelingt, ist darauf zurückzuführen, daß das Zinknitrid eine außerordentlich kleine Zersetzungsgeschwindigkeit hat. Wir haben die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 350° und bei 600° tensimetrisch untersucht. Bei 350° stellte sich im Vakuum, die Druckeinstellung wurde mit einem McLEOD-Manometer verfolgt, im Verlauf von 10 Tagen nur ein Druck von etwa 1 mm ein und selbst bei 600° bekam man in der gleichen Zeit nur etwa 70 mm Stickstoffdruck.

Bezüglich der Darstellung des Zinknitrides aus Metall und Ammoniak kann man eine Parallele zur Darstellung der Fe_2N - und Fe_4N -Phasen aus Eisen und Ammoniak ziehen. Es handelt sich hier um Nitride, deren Synthese aus Metall und Stickstoff mit den experimentell erreichbaren Stickstoffdrucken nicht möglich ist, da die Gleichgewichtsdrucke zu hoch liegen¹⁾. Hingegen führt die Umsetzung des Metalls mit Ammoniak zum Nitrid, wenn ein, von der Temperatur abhängiges, bestimmtes Verhältnis der Partialdrucke von Ammoniak und Wasserstoff nicht unterschritten wird. Die Verwendung von schnell strömendem Ammoniak lieferte bei 600° das Zinknitrid, bei höherer Temperatur ist das Ammoniak offenbar schon, trotz seiner hohen Strömungsgeschwindigkeit, zu stark dissoziiert und bei tieferen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein.

Es wäre schließlich einiges über den Vergleich der Eigenschaften des Zinknitrides mit den Eigenschaften der Nitride der Metalle der ersten Nebengruppen des periodischen Systems zu sagen. Da unsere Untersuchungen über diese Nitride jedoch noch nicht abgeschlossen sind, soll eine solche Einordnung einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

1. Zinknitrid wurde durch thermische Zersetzung von Zinkamid und durch Einwirkung von Ammoniak auf erhitzten Zinkstaub hergestellt.

2. Es werden einige Eigenschaften des Zinknitrides, Verhalten gegen Säuren und Lauge, Einwirkung einiger Gase bei höherer Temperatur und thermische Zersetzbarkeit, angegeben.

¹⁾ Vgl. E. LEHRER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 383 und P. H. EMMET, S. B. HENDRICKS u. ST. BURNAUER, J. Amer. chem. Soc. **54** (1930), 1456.

3. Die Dichte des Zinknitrides wurde zu 6,22, die magnetische Grammsuszeptibilität zu $-0,30$, die Bildungswärme zu $+ 5,3$ kcal bestimmt.

4. Die Kenntnis der Bildungswärmen von Zinkamid und Zinknitrid gestattet einige Bemerkungen zur Thermodynamik der Systeme Zn/NH_3 und Zn/N_2 .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir unseren Dank für die Unterstützung dieser Arbeit aus; die eine von uns dankt ferner der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1938.

Über die Kristallstrukturen von Cu_3N , GaN und InN ¹⁾**Metallamide und Metallnitride****V. Mitteilung²⁾**

Von ROBERT JUZA und HARRY HAHN

Mit einer Abbildung im Text

Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über die Nitride der Metalle der ersten Nebengruppen des periodischen Systems haben wir die Kristallstrukturen von Kupfer-, Gallium- und Indiumnitrid bestimmt, worüber im folgenden berichtet wird. Darstellung und Analyse der verwendeten Präparate werden wir nach Abschluß unserer gesamten Untersuchungen über diese Nitride angeben, ebenso soll eine Eingliederung der hier mitgeteilten Versuchsergebnisse zunächst zurückgestellt werden.

Kupfernitridd

Von den Kupfernitriddpräparaten, die wir durch Umsetzung von CuF_2 mit Ammoniak bei 280° erhalten haben, wurden DEBYE-SCHERRER-Diagramme mit Kupferstrahlung, 35 kV und 10 mA aufgenommen. Das Präparat wurde, gemischt mit Kaliumchlorid als Bezugssubstanz, in MARK-Röhrchen von 0,7 mm Durchmesser eingeschmolzen und 2 Stunden belichtet.

Die dem Diagramm entnommenen Abstände der Interferenzen wurden auf Stäbchendicke und die erhaltenen Winkel nach den Kaliumchloridinterferenzen korrigiert. In Tabelle 1 sind die korrigierten Reflexionswinkel angegeben. Die Aufnahmen ließen sich kubisch indizieren, als Mittelwert der Gitterkonstante berechnet man $a = 3,807 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Die Dichte des Cu_3N ist von uns pyknometrisch zu 5,84 bestimmt worden. Mit ihr berechnet man als Zahl der Moleküle im Elementarkörper 0,96. Unter Annahme von $Z = 1$ errechnet man für die Röntgendichte den Wert 6,12. Es ist nicht überraschend, daß die pyknometrische Dichte tiefer liegt, da das Kupfernitridd ein verhältnismäßig feinteiliges Pulver ist.

¹⁾ Vgl. das Vortragsreferat in Z. angew. Chem. 51 (1938), 189.

²⁾ IV. Mitteilung: Z. anorg. allg. Chem. Vorstehende Arbeit.

Tabelle 1
Pulverdiagramm von Cu_3N

Nr.	ϑ korrigiert	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$h k l$	$\sin^2 \vartheta$ ber.
1	$11^\circ 39'$	0,0408	1 0 0	0,0409
2	$16^\circ 37'$	0,0818	1 1 0	0,0817
3	$20^\circ 29'$	0,1224	1 1 1	0,1226
4	$23^\circ 52'$	0,1637	2 0 0	0,1634
5	$26^\circ 55'$	0,2049	2 1 0	0,2043
6	$29^\circ 37'$	0,2443	2 1 1	0,2451
7	$34^\circ 53'$	0,3271	2 2 0	0,3268
8	$37^\circ 22'$	0,3683	2 2 1, 3 0 0	0,3677
9	$39^\circ 40'$	0,4074	3 1 0	0,4085
10	$42^\circ 9'$	0,4504	3 1 1	0,4494
11	$44^\circ 29'$	0,4910	2 2 2	0,4902
12	$46^\circ 45'$	0,5306	3 2 0	0,5311
13	$49^\circ 4'$	0,5707	3 2 1	0,5719
14	$53^\circ 52'$	0,6525	4 0 0	0,6536
15	$56^\circ 30'$	0,6954	4 1 0, 3 2 2	0,6945
16	$59^\circ 6'$	0,7363	4 1 1, 3 3 0	0,7353
17	$61^\circ 41'$	0,7756	3 3 1	0,7762
18	$64^\circ 39'$	0,8167	4 2 0	0,8170
19	$67^\circ 46'$	0,8568	4 2 1	0,8578

$$\sin^2 \vartheta = 0,04085 (h^2 + k^2 + l^2); \text{CuK}_\alpha = 1,539 \text{ \AA}, \alpha = 3,80_7 \pm 0,004$$

Da 1 Cu_3N im Elementarkörper ist und infolgedessen keine Auslöschungen vorhanden sind, kommen folgende Raumgruppen in Frage:

$$T^1, T_h^1, T_d^1, O^1, O_h^1$$

und folgende Atomlagen:

$$\text{I. Cu: } \left(\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2}\right) \quad \text{N: } (0 0 0)$$

oder

$$\text{II. Cu: } \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \quad \text{N: } (0 0 0).$$

Zu den gleichen Atomlagen hat die Untersuchung des ReO_3 durch K. MEISEL¹⁾ geführt.

Die Intensitätsdiskussion, die zwischen den beiden vorstehenden Möglichkeiten entscheiden soll, wurde folgendermaßen geführt:

$$I \sim F^2 \cdot H \cdot A \cdot \frac{1 + \cos^2 2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}.$$

Der Absorptionskoeffizient A wurde nach CLAASSEN²⁾ berechnet:

$$A = R \cdot n / V \cdot \Sigma \mu_a,$$

wenn R der Stäbchenradius, n die Zahl der Moleküle im Elementarkörper, V dessen Volumen und $\Sigma \mu_a$ die Summe über alle Atomabsorptionskoeffizienten ist.

¹⁾ K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932), 121.

²⁾ A. CLAASSEN, Philos. Mag. J. Sci. (7) **9** (1930), 57.

Die Strukturfaktoren für Möglichkeit I und II sind:

$$F' = f_{\text{Cu}} \cdot [\cos \pi h + \cos \pi l + \cos \pi k] + f_{\text{N}},$$

$$F'' = f_{\text{Cu}} \cdot [\cos \pi (h + k) + \cos \pi (h + l) + \cos \pi (k + l)] + f_{\text{N}}.$$

Die Intensitätsdiskussion ist für beide Fälle in Tabelle 2 aufgenommen und in Abb. 1 graphisch dargestellt. Eine befriedigende Übereinstimmung von berechneter und gefundener Intensität gibt nur die Berechnung mit Atomlage I. Demnach ist der in 0 0 0 befindliche Stickstoff von einem Kupfer-Oktaeder umgeben, jedes

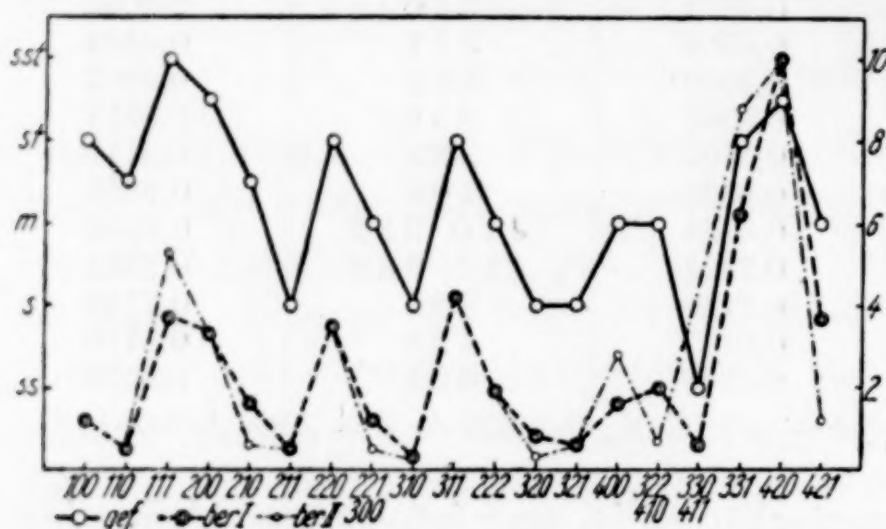


Abb. 1. Beobachtete und berechnete Intensitäten für Cu_3N

Kupfer gehört zu zwei Oktaedern und befindet sich auf der Mitte der Würfelkanten. Es sind dies die gleichen Atomlagen wie im ReO_3 ¹⁾, D_{O_9} -Typ, Raumgruppe O_h^1 , wenn Metall und Nichtmetall die Plätze tauschen.

Tabelle 2
Intensitäten für Cu_3N

Nr.	<i>h k l</i>	Int. ber. I	Int. ber. II	Int. gef.
1	1 0 0	1,2	1,2	st
2	1 1 0	0,5	0,5	m-st
3	1 1 1	3,7	5,3	sst
4	2 0 0	3,3	3,3	st-sst
5	2 1 0	1,6	0,6	m-st
6	2 1 1	0,5	0,5	s
7	2 2 0	3,5	3,5	st
8	2 1 1, 3 0 0	1,2	0,5	m
9	3 1 0	0,3	0,3	s
10	3 1 1	4,2	4,2	st
11	2 2 2	1,9	1,9	m
12	3 2 0	0,8	0,3	s
13	3 2 1	0,6	0,6	s
14	4 0 0	1,6	2,8	m
15	4 1 0, 3 2 2	2,0	0,7	m
16	4 1 1, 3 3 0	0,6	0,6	ss
17	3 3 1	6,2	8,8	st
18	4 2 0	10,0	10,0	st-sst
19	4 2 1	3,7	1,2	m

¹⁾ K. MEISEL, l. c.

Galliumnitrid und Indiumnitrid

Galliumnitrid wurde durch Umsetzung von Galliummetall mit Ammoniak bei 1200° ¹⁾, Indiumnitrid aus $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ bei 600° hergestellt. Die Röntgenaufnahmen wurden in der gleichen Weise, wie für Kupfernitridd beschrieben worden ist, durchgeführt.

Die Diagramme ließen sich hexagonal indizieren, die berechneten Gitterkonstanten sind in Tabelle 3 und 4 angegeben. Die pyknometrische Dichte des Galliumnitrides haben wir zu 6,10 und die des Indiumnitrides zu 6,88 gefunden. Mit diesen Werten berechnet man $1,99_8$ bzw. $1,99_2$ Moleküle im Elementarkörper. Unter Annahme von $Z = 2$ ist die Röntgendichte des GaN 6,11 und die des InN 6,91.

Es war naheliegend anzunehmen, daß diese beiden Nitride Wurtzitgitter haben, B 4-Typ, Raumgruppe C_{6v}^4 mit den Atomlagen

$$\text{Me: } \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{N: } \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} u, \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}\right) \quad u = \frac{3}{8}.$$

Tabelle 3
Pulverdiagramm von GaN

Nr.	ϑ korrigiert	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$h k l$	$\sin^2 \vartheta$ ber.
1	$16^\circ 13'$	0,0779	1 0 0	0,0781
2	$17^\circ 20'$	0,0887	0 0 2	0,0888
3	$18^\circ 30'$	0,1006	1 0 1	0,1003
4	$24^\circ 10'$	0,1676	1 0 2	0,1668
5	$29^\circ 0'$	0,2349	1 1 0	0,2342
6	$31^\circ 52'$	0,2788	1 0 3	0,2778
7	$33^\circ 57'$	0,3117	2 0 0	0,3123
8	$34^\circ 39'$	0,3233	1 1 2	0,3230
9	$35^\circ 21'$	0,3348	2 0 1	0,3345
10	$36^\circ 34'$	0,3549	0 0 4	0,3551
11	$39^\circ 14'$	0,3999	2 0 2	0,4010
12	$41^\circ 7'$	0,4324	1 0 4	0,4331
13	$45^\circ 40'$	0,5116	2 0 3	0,5120
14	$47^\circ 38'$	0,5459	1 2 0	0,5465
15	$48^\circ 59'$	0,5693	1 2 1	0,5687
16	$50^\circ 10'$	0,5897	1 1 4	0,5893
17	$52^\circ 46'$	0,6339	1 0 5	0,6329
18 ²⁾	—	—	1 2 2	0,6353
19	$54^\circ 42'$	0,6661	2 0 4	0,6673
20	$57^\circ 1'$	0,7036	3 0 0	0,7027

$$\sin^2 \vartheta = 0,07807 (h^2 + hk + k^2) + 0,02219 \cdot l^2; \text{CuK}_\alpha = 1,539,$$

$$a = 3,18_0 \pm 0,004 \text{ \AA}, c = 5,16_8 \pm 0,005 \text{ \AA}, c/a = 1,625$$

¹⁾ Vgl. W. C. JOHNSON, J. B. PARSONS u. M. C. CREW, J. phys. Chem. 36 (1932), 2651.

²⁾ Die Linie 122 kann nicht vermessen werden, da sie mit der Linie 105 zusammenfällt.

Tabelle 4
Pulverdiagramm von InN

Nr.	ϑ korrigiert	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$h k l$	$\sin^2 \vartheta$ ber.
1	16° 52'	0,0842	1 0 0	0,0853
2	18° 19'	0,0988	0 0 2	0,0985
3	19° 27'	0,1102	1 0 1	0,1099
4	25° 22'	0,1836	1 0 2	0,1838
5	30° 24'	0,2561	1 1 0	0,2559
6	33° 40'	0,3075	1 0 3	0,3070
7	35° 49'	0,3416	2 0 0	0,3412
8	36° 31'	0,3541	1 1 2	0,3545
9	37° 16'	0,3667	2 0 1	0,3658
10	38° 53'	0,3940	0 0 4	0,3941
11	41° 32'	0,4397	2 0 2	0,4398
12	43° 51'	0,4800	1 0 4	0,4794
13	48° 39'	0,5635	2 0 3	0,5629
14	50° 36'	0,5971	1 2 0	0,5971
15	52° 6'	0,6227	1 2 1	0,6217
16	53° 45'	0,6504	1 1 4	0,6501
17 ¹⁾	—	—	1 2 2	0,6957
18	56° 49'	0,7004	1 0 5	0,7012
19	59° 3'	0,7355	2 0 4	0,7354
20	61° 12'	0,7679	3 0 0	0,7677

$$\sin^2 \vartheta = 0,08530 (h^2 + hk + k^2) + 0,02463 \cdot l^2; \text{CoK}_\alpha = 1,787,$$

$$a = 3,53_3 \pm 0,004 \text{ \AA}, c = 5,69_3 \pm 0,004 \text{ \AA}, c/a = 1,611$$

Tabelle 5
Intensitäten für GaN und InN

Nr.	Galliumnitrid			Indiumnitrid		
	$h k l$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gef.}}$	$h k l$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{gef.}}$
1	1 0 0	5,0	m-st	1 0 0	2,5	m
2	0 0 2	1,9	s-m	0 0 2	1,7	s-m
3	1 0 1	10,0	stt	1 0 1	6,3	st-sst
4	1 0 2	1,9	m	1 0 2	1,9	s-m
5	1 1 0	7,8	st-sst	1 1 0	5,7	st
6	1 0 3	6,5	st	1 0 3	5,5	st
7	2 0 0	1,2	ss	2 0 0	1,2	s
8	1 1 2	4,4	st	1 1 2	5,1	st
9	2 0 1	2,4	m-st	2 0 1	5,0	st
10	0 0 4	0,7	ss	0 0 4	0,8	ss-s
11	2 0 2	1,0	s-m	2 0 2	1,1	s
12	1 0 4	0,9	s	1 0 4	1,1	s
13	2 0 3	4,5	m-st	2 0 3	4,8	m-st
14	1 2 0	2,4	s-m	1 2 0	1,2	s-m
15	1 2 1	6,4	m-st	1 2 1	7,5	st-sst
16	1 1 4	1,0	m	1 1 4	5,3	m-st
17	1 0 5	9,2	}	1 2 2	2,9	}
18	1 2 2	1,9		1 0 5	10,0	
19	2 0 4	1,0		2 0 4	1,6	s
20	3 0 0	3,8	m	3 0 0	5,0	m

¹⁾ Vgl. Fußnote 2 S. 285.

Unter dieser Annahme wurde eine Intensitätsdiskussion, ebenfalls nach der oben angegebenen Formel, durchgeführt. Die Tabelle 5 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten.

In der Zwischenzeit ist auch von SHDANOW und LIRMAN¹⁾ die Kristallstruktur des Galliumnitrides als Wurtzitgitter bestimmt worden. Die von diesen Autoren angegebenen Gitterkonstanten ($a = 3,160 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $c = 5,125 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $c/a = 1,622$) liegen allerdings außerhalb der von uns angegebenen Fehlergrenze. Wir haben deshalb eine zweite Aufnahme ausgemessen; diese gab jedoch innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Gitterkonstanten wie unsere erste Aufnahme.

Zusammenfassung

1. Cu_3N kristallisiert kubisch, Gitterkonstante $a = 3,80_7 \pm 0,004 \text{ \AA}$, ein Molekül in dem Elementarkörper, $d_r = 6,12$ Atomlagen: Cu: $(\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, 0 0 \frac{1}{2})$; N: $(0 0 0)$.

2. GaN und InN kristallisieren hexagonal, Wurtzitgitter. Me: $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$; N: $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} u, \frac{2}{3} \frac{1}{3} u + \frac{1}{2}) u = \frac{3}{8}$.

GaN : $a = 3,18_0 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 5,16_6 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,625$, $d_r = 6,10$

InN : $a = 3,53_3 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 5,69_3 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c/a = 1,611$, $d_r = 6,91$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁾ G. S. SHDANOW u. G. W. LIRMAN, Chem. Zbl. 1937 I, 4739, Original russisch.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1938.

Über die Reaktion einiger wasserfreier Chloride mit wasserfreier Essigsäure und Ameisensäure

Von H. FUNK und F. RÖMER

Bekanntlich verhalten sich die wasserfreien Metallchloride gegenüber wasserfreier Essigsäure verschieden, indem — besonders beim Erhitzen — eine Anzahl von ihnen unter Chlorwasserstoffentwicklung reagieren, wobei im einfachsten Falle die wasserfreien Acetate entstehen. Dies ist besonders dann von Interesse, wenn dieselben in wäßriger Lösung nicht oder nicht ohne weiteres darstellbar sind. So lassen sich z. B. ZirkoniumIV-acetat¹⁾ und UranIV-acetat²⁾ leicht durch Erhitzen der entsprechenden Chloride mit wasserfreier Essigsäure gewinnen. — Bei manchen Chloriden findet dagegen nur ein teilweiser Ersatz des Halogens durch Essigsäure statt, wie z. B. beim Niob- und Tantalpentachlorid³⁾. Ferner beobachtet man in manchen Fällen, daß unter teilweisem Ersatz des Halogens komplexe Verbindungen entstehen. So reagieren z. B. wasserfreies Aluminiumchlorid⁴⁾, TitanIV-chlorid⁵⁾ und EisenIII-chlorid⁶⁾. — Schließlich zeigt sich, daß manche wasserfreien Chloride überhaupt nicht mit wasserfreier Essigsäure reagieren.

Da die Chloride, deren Einwirkung auf wasserfreie Essigsäure von den einzelnen Autoren studiert worden ist, Metallen der verschiedenen Gruppen des periodischen Systems entsprechen, schien es uns zweckmäßig, zum Vergleich einmal möglichst sämtliche Chloride einer Gruppe bezüglich ihrer Reaktion mit wasserfreier Essigsäure zu prüfen. Wir wählten für diesen Zweck die zweite

¹⁾ A. ROSENHEIM u. J. HERTZMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **40** (1907), 813.

²⁾ A. ROSENHEIM u. M. KELMY, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 33.

³⁾ H. FUNK u. K. NIEDERLÄNDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929), 1688.

⁴⁾ H. FUNK u. J. SCHORMÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931), 93.

⁵⁾ A. BERTRAND, Bull. Soc. Chim. [1] **33** (1880), 252; M. GINA u. E. MONATH, Z. anorg. allg. Chem. **143** (1924), 383.

⁶⁾ A. BENRATH, J. prakt. Chem. **72** (1905), 230; A. ROSENHEIM u. P. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **39** (1904), 175; R. WEINLAND, K. KESSLER u. A. BAYERL, Z. anorg. allg. Chem. **132** (1924), 209; H. FUNK u. M. DEMMEL, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 94.

Gruppe und haben unsere Untersuchung auch noch auf die Einwirkung dieser Chloride auf wasserfreie Ameisensäure ausgedehnt.

Dabei ergab sich, daß die wasserfreien Chloride der Metalle mit niedrigem Atomgewicht (also BeCl_2 , MgCl_2 und CaCl_2) sowohl mit Essigsäure, als auch mit Ameisensäure lebhaft reagieren. Auch beim Strontiumchlorid trat noch eine, allerdings langsamere Umsetzung ein, während beim Bariumchlorid keine Reaktion zu beobachten war. Mit wasserfreiem Zinkchlorid trat eine ganz deutliche, aber langsame Umsetzung ein, während die Chloride der schwereren Metalle Kadmium und Quecksilber (benutzt wurde HgCl_2) nicht reagierten. Die Chloride, bei denen sich eine Einwirkung feststellen ließ, zeigen mehr oder weniger Neigung zur Hydrolyse. Dies deckt sich mit der Tatsache, daß auch die übrigen Chloride, deren Reaktion mit Essigsäure in der Literatur beschrieben ist, eigentlich nur solche sind, welche zur Hydrolyse neigen: AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , NbCl_5 usw.

Im übrigen zeigte sich, daß die Umsetzung der von uns benutzten Chloride mit wasserfreier Ameisensäure glatt zu den entsprechenden Formiaten führte, während die Umsetzung mit Essigsäure teils unter Komplexbildung, teils unter Bildung von Chloridacetaten, sauren Acetaten usw. verlief.

Versuche

Essigsäure bzw. Ameisensäure: Zur Darstellung der wasserfreien Säuren wurde von Eisessig, bzw. käuflicher, etwa 95% iger Ameisensäure ausgegangen, welche nach J. B. GARNER¹⁾ und Mitarbeitern entwässert wurden. Die Analyse ergab für die auf diese Weise gewonnene Essigsäure einen Gehalt von rund 100% (Gef. 99,96%); für die Ameisensäure einen Gehalt von 99,7%.

Wasserfreies Berylliumchlorid und Essigsäure

Das wasserfreie Berylliumchlorid wurde durch Erhitzen von kristallisiertem Beryllium im trockenen Chlor- oder Chlorwasserstoffstrom dargestellt.

Beim Erwärmen des wasserfreien Berylliumchlorides mit wasserfreier Essigsäure beobachtet man sofort eine sehr lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung. Nimmt man wenig Eisessig, so fällt bereits nach einigem Kochen ein kristalliner Niederschlag, andernfalls tritt

¹⁾ J. B. GARNER, B. SEXTON u. J. O. PARKER, J. Amer. chem. Soc. 46 (1911), 236.

Kristallisation erst ein, wenn man die Lösung im verschlossenen Gefäß längere Zeit stehen läßt. Die Kristalle wurden abgesaugt, zunächst mit wasserfreier Essigsäure und dann mit absolutem Äther gewaschen und dieser im Vakuum entfernt. Die Substanz schmolz bei 284° . Es lag also das bekannte komplexe Acetat $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ vor, was auch durch die Bestimmung des Berylliumgehaltes bestätigt wurde:

Gef. 8,76, 8,94% Be Ber. 8,88% Be

Diese früher als basisches Acetat aufgefaßte Verbindung kann in diesem Falle nicht durch partielle Hydrolyse entstehen, sondern höchstens durch im Reaktionsverlauf erfolgende Abspaltung von Acetylchlorid, bzw. Essigsäureanhydrid. Die Bildung ähnlicher „basischer“ Acetate kann man übrigens auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid¹⁾, Titan-tetrachlorid²⁾, sowie Niob- und Tantal-pentachlorid³⁾ auf wasserfreie Essigsäure beobachten.

Berylliumchlorid und Ameisensäure

Wasserfreies Berylliumchlorid gab mit wasserfreier Ameisensäure eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung. Daneben entstand Kohlenoxyd. Beim Erhitzen trat Auflösung ein, und nach kurzem Kochen fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit wasserfreier Ameisensäure und dann mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Analysen stimmten für das normale Berylliumformiat:

Gef. Be 8,92, 9,17% HCOO 90,33, 90,56%
Ber. „ 9,11% „ 90,89%

Wasserfreies Magnesiumchlorid und Essigsäure

Wasserfreies Magnesiumchlorid wurde hergestellt, indem Magnesiumammoniumchlorid zunächst im Vakuum entwässert wurde. Wenn die Hauptmenge des Wassers entwichen war, wurde der Rückstand rasch gepulvert und mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Ammonchlorid verrieben. Das Gemisch wurde nochmals einige Stunden bei 175° im Vakuum getrocknet, sodann bis zur Verflüchtigung des Ammoniumchlorides erhitzt und geschmolzen. Die Schmelze wurde in ein auf $2-300^{\circ}$ vorgewärmtes Kölbchen aus Jenaer Glas gegossen und sofort in den Exsikkator gebracht.

Wenn man dies geschmolzene Chlorid mit wasserfreier Essigsäure bei Zimmertemperatur im gut verschlossenen Gefäß stehen

¹⁾ H. FUNK u. J. SCHORMÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931), 94.

²⁾ M. GINA u. E. MONATH, Z. anorg. allg. Chem. **143** (1924), 383.

³⁾ H. FUNK u. K. NIEDERLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929), 1688.

ließ, so bildeten sich nach einiger Zeit kleine Kriställchen von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}$. Diese Bildungsweise der Verbindung wurde bereits von M. L. QUINET¹⁾ beobachtet. QUINET und L. J. OLMER²⁾ konnten sie außerdem erhalten, indem sie auf $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 20° Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid einwirken ließen. — Nach unserer Erfahrung erhält man diese Verbindung sehr bequem und in beliebiger Menge, indem man das wasserfreie Magnesiumchlorid einfach in heißem Eisessig löst: 4 g Magnesiumchlorid wurden mit 25 cm³ wasserfreier Essigsäure bis fast zum Sieden so lange erwärmt, bis sich das Chlorid gelöst hatte, was etwa 20 Minuten dauerte. Man ließ dann im gut verschlossenen Gefäß erkalten. Nach längerem Stehen trat eine reichliche, grobkristalline Abscheidung der Verbindung ein. Bisweilen wurde eine hartnäckige Kristallisationsverzögerung beobachtet, die sich durch Impfen aufheben ließ. Die Verbindung läßt sich aus Eisessig umkristallisieren und schmilzt bei 95°.

Gef. Mg 5,38, 5,33% Cl 15,63, 15,50%

Gef. Freie Essigsäure 78,97, 79,17%

Ber. Mg 5,34%, Cl 15,57%, Freie Essigsäure 79,09%

Beim Kochen des wasserfreien Magnesiumchlorides mit wasserfreier Essigsäure soll nach M. L. QUINET (l. c.) das Chlor innerhalb einer halben Stunde völlig als Chlorwasserstoff entweichen und das Magnesiumchlorid in das bereits von A. COLSON³⁾ beschriebene saure Acetat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1,5 \text{CH}_3\text{COOH}$ übergehen. — Wir können diese Angabe nicht bestätigen. Wenn man wasserfreies Magnesiumchlorid mit Eisessig kocht, so dauert es sehr lange, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt, und selbst dann enthält das Reaktionsprodukt noch reichlich Chlor. Außerdem kristallisieren die so erhaltenen Lösungen schwierig. Aus diesen Gründen und um den auch in sorgfältig dargestelltem wasserfreiem Magnesiumchlorid meist vorhandenen Oxydgehalt auszuschalten, stellten wir zunächst das oben beschriebene Kristallazidat dar. Dieses wurde dann geschmolzen und die Schmelze unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Sandbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei trat Chlorwasserstoffentwicklung auf, welche erst nach stundenlangem Sieden nachließ (bei Anwendung von etwa 10 g Substanz nach ungefähr 5 Stunden). Zugleich bildete sich meist eine kleinere Menge eines kristallisierten

¹⁾ M. L. QUINET, Bull. Soc. Chim. [5] 4 (1937), 518.

²⁾ L. J. OLMER u. M. L. QUINET, Bull. Soc. Chim. [5] 1 (1934), 1579.

³⁾ A. COLSON, Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 422.

Niederschlag. Man ließ unter Feuchtigkeitsausschluß erkalten, saugte die Kristalle auf einem Glasfilter ab, wusch sie mit wenig wasserfreier Essigsäure und dann mit Petroläther und trocknete sie im Vakuum. Die Substanz war chlorfrei und bestand aus wasserfreiem Magnesiumacetat.

Gef. Mg 17,18% Ber. Mg 17,08%

Wenn man die von ebenbeschriebenen Kristallen abgegossene oder abfiltrierte Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Eisessig verrührte, so begann alsbald eine Kristallabscheidung, bis alles zu einem Kristallbrei gestand. Derselbe wurde abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Man erhielt nach dem Absaugen, Waschen mit wenig Eisessig und Petroläther und Trocknen im Vakuum ein Kristallpulver, welches unter dem Mikroskop wasserklare, rhombische Täfelchen zeigte. Wie die Analyse ergab, handelte es sich um $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Gef. Mg 9,42 9,28% Ber. 9,27%

Dieses Salz gibt beim Erwärmen im trockenen Luft- oder Kohlensäurestrom die freie Essigsäure leicht ab. Die Abspaltung beginnt schon weit unter 100° und geht über 100° ziemlich rasch von statten. Dabei hinterbleibt wasserfreies Magnesiumacetat.

Gef. Gewichts-Verlust 45,71% Ber. 45,75%

Das von COLSON (l. c.) beschriebene saure Acetat $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{COOH}$ konnten wir bei unseren Versuchen nicht beobachten.

Magnesiumchlorid und Ameisensäure

Beim Erwärmen von wasserfreiem Magnesiumchlorid mit wasserfreier Ameisensäure (z. B. 3 g MgCl_2 mit 20 cm³ Säure) löste sich ersteres unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach längerem Sieden entstand eine Trübung, welche sich mit der Zeit verstärkte und als Niederschlag ausfiel. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Ameisensäure und dann mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es war wasserfreies Magnesiumformiat.

Gef. Mg 20,90, 21,30% HCOO 78,47, 78,51%
Ber. „ 21,27% „ 78,73%

Calciumchlorid und Essigsäure

A. BENRATH¹⁾ hat durch Einwirkung von feingepulvertem wasserfreiem Calciumchlorid auf Eisessig in der Hitze eine Verbindung

¹⁾ A. BENRATH, J. prakt. Chem. 72 (1905), 235.

von der Formel $\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Der Wassergehalt seiner Verbindung beweist, daß bei diesen Versuchen entweder nicht mit völlig wasserfreien Substanzen gearbeitet wurde, oder daß die isolierten Reaktionsprodukte nachträglich Wasser aufgenommen haben.

MENSCHUTKIN¹⁾ beschreibt eine Verbindung des Calciumchlorides mit Essigsäure von der Formel $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$, ohne sie jedoch durch Analysen zu belegen oder nähere Angaben über die Darstellung zu machen.

Wir stellten uns wasserfreies Calciumchlorid her, indem wir ein inniges Gemisch von kristallisiertem Calciumchlorid mit der äquimolekularen Menge Ammoniumchlorid entwässerten und dann bis zum Schmelzen erhitzen. Durch Analyse vergewisserten wir uns von der Reinheit der Produkte.

Dieses kompakte Calciumchlorid löste sich in siedender Essigsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung langsam auf. Nach einigem Sieden fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Eisessig und dann mit absolutem Äther gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Die Substanz enthielt Chlor und die Analyse ergab die Formel $\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{COO})$, bzw. $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Gef.	Ca 29,69, 29,88 %	Cl 26,30, 26,32 %
Ber.	„ 29,78 %	„ 26,35 %

Eine andere Verbindung entstand, wenn rasch gepulvertes, wasserfreies Calciumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß mit wasserfreier Essigsäure auf dem Wasserbad digeriert und schließlich vom Ungelösten auf einem Glasfilter abfiltriert und das Filtrat durch Abdestillieren eines Teiles des Eisessigs eingeeengt wurde. Beim Abkühlen bildete sich ein aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag, der in der gleichen Weise isoliert wurde wie die oben beschriebene Verbindung. Die Analyse stimmt für die Formel $\text{CaCl}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$.

Gef.	Ca 20,72, 20,82 %	Cl 18,42, 17,98 %
Ber.	„ 20,59 %	„ 18,22 %

Calciumchlorid und Ameisensäure

Das wasserfreie Chlorid löste sich beim Erhitzen mit der wasserfreien Säure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd. Nach längerem Kochen fiel ein weißer, sehr feinkristalliner Niederschlag. Wie die Analyse der mit Ameisensäure und absolutem

¹⁾ B. N. MENSCHUTKIN, Z. anorg. Chem. 54 (1907), 94.

Äther gewaschenen und getrockneten Substanz zeigte, handelte es sich um Calciumformiat.

Gef.	Ca	30,86, 30,69%	HCOO	68,90, 68,94%
Ber.	„	30,80%	„	69,20%

Strontiumchlorid und Essigsäure

Gepulvertes wasserfreies Strontiumchlorid reagierte mit siedendem Eisessig nur langsam unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, wobei es sich allmählich löste (angewandt 3 g Chlorid und 30 cm³ wasserfreie Säure). Nach mehrstündigem Kochen bildete sich ein kristalliner Bodensatz, der nach etwa 5—6 stündigem Sieden abgesaugt und mit Eisessig und absolutem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das Kristallpulver bestand aus feinen Prismen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{SrCl}(\text{CH}_3\text{COO})$ bzw. $\text{SrCl}_2 \cdot \text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Gef.	Sr	48,48, 48,44%	Cl	19,45, 19,46%
Ber.	„	48,10%	„	19,47%

Strontiumchlorid und Ameisensäure

1 g gepulvertes wasserfreies Strontiumchlorid wurde mit 10 cm³ wasserfreier Ameisensäure zum Sieden erhitzt, wobei es sich löste. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, ließ man erkalten und versetzte mit absolutem Methylalkohol, bis ein kristalliner Niederschlag ausfiel. Er bestand aus Strontiumformiat.

Gef.	Sr	49,27%	HCOO	50,80%	Ber.	Sr	49,33%	HCOO	50,67%
------	----	--------	------	--------	------	----	--------	------	--------

Verhalten der wasserfreien Chloride

des Bariums, Zinks, Kadmiums und des Quecksilber II-chlorides

Beim Erhitzen von wasserfreiem Bariumchlorid mit den wasserfreien Säuren wurde keine merkliche Reaktion beobachtet. Ähnlich verhielten sich wasserfreies Kadmiumchlorid und Quecksilber II-chlorid. Sie lösten sich in siedendem Eisessig teilweise auf, ohne daß eine irgendwie bemerkenswerte Chlorwasserstoffentwicklung auftrat. Der gelöste Anteil der Chloride kristallisierte beim Erkalten wieder aus. — Dagegen reagierte wasserfreies Zinkchlorid (durch Erhitzen von met. Zink im trockenen Chlorstrom dargestellt) beim Kochen mit wasserfreier Essigsäure unter deutlicher Chlorwasserstoffentwicklung, wobei es sich leicht löste. Aber selbst nach vielstündigem Sieden war die Umsetzung noch nicht beendet, da immer noch Chlorwasserstoff entwickelt wurde. Die dabei entstehenden klaren Lösungen zeigten auch nach dem Erkalten und längerem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß keinerlei Neigung zur Kristallisation.

München, Anorganisches Laboratorium der Techn.-Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1938.

Über die Lösbarkeit von Quarz oder Flintstein nach der Einwirkung von Wasser oder Sodalösungen unter Druck

Von J. ARVID HEDVALL und OLOF WEILER

Mit einer Abbildung im Text

Die folgende Untersuchung wurde ausgeführt, weil in der Technik öfters zu beurteilen ist, in welchem Grad die chemische Widerstandsfähigkeit von Quarz oder Flintstein, die rein oder als Zusatzstoffe gebraucht werden, durch Behandlung mit Wasser oder alkalischen Lösungen bei erhöhter Temperatur herabgesetzt wird.

Als Versuchsmaterial wurde teils Mercks „Quarz garantiert rein pro analysi“, teils ein Flintstein mit 0,95% Glühverlust verwendet. Beide Präparate wurden im mechanisch getriebenen Achatmörser zerrieben und mittels Siebe verschiedener Maschenzahl pro cm^2 (400, 576, 900, 2500) in vier Korngrößenfraktionen geteilt. Diese Fraktionen werden im folgenden als I, II, III und IV bezeichnet, den mittleren Korndiametern $270\ \mu$, $230\ \mu$, $165\ \mu$ und $70\ \mu$ bzw. entsprechend. Sämtliche Fraktionen wurden gleich vom Anfang in für die ganze Versuchsreihe hinreichenden Mengen hergestellt. Von der feinsten Fraktion (IV) wurde nach der Methode von ANDREASEN¹⁾ eine Sedimentationsanalyse ausgeführt, deren Ergebnis aus der bestehenden Korngrößenkurve erhellt (Abb. 1).

Für die Versuche wurde ein Autoklav mit Temperatur- und Druckmesser benutzt, in welchen die mit Wasser oder Na_2CO_3 -Lösungen verschiedener Konzentrationen (5, 10, 20% Na_2CO_3 bzw.) versetzten Proben (von je 1,0000 g SiO_2) in Silbertiegeln eingesetzt wurden. Die Mengen von Wasser oder Na_2CO_3 -Lösung waren immer gleich und so abgemessen, daß das Verhältnis SiO_2 :Wasser oder

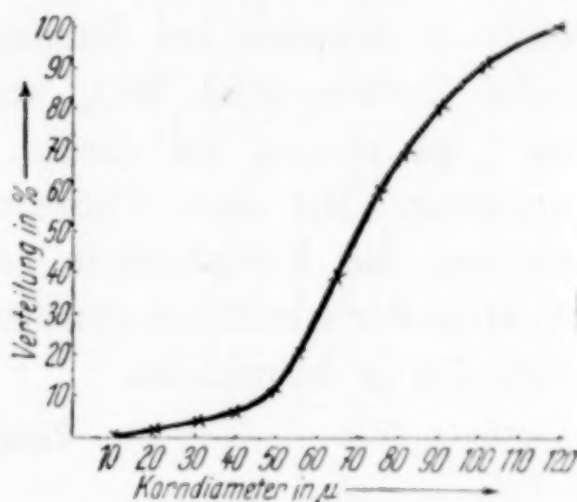


Abb. 1. Korngrößenkurve

¹⁾ A. H. M. ANDREASEN, Chem. Zbl. 1930 II, 968.

$\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration während der Versuche unverändert blieb. Der Autoklav war so groß, daß gleichzeitig vier Tiegel, den vier Fraktionen entsprechend, eingesetzt werden konnten. Die Erwärmungsperiode (30 Minuten) und die Dauer der Erhitzung bei der betreffenden Versuchstemperatur war immer dieselbe (60 Minuten). Nach dem Versuch wurde der Druck abgelassen und die Tiegel herausgenommen. Darauf wurden die Proben mit einer 5%igen Na_2CO_3 -Lösung in konstantem Überschuß eine Stunde auf dem kochenden Wasserbad behandelt und die in Lösung gegangene Menge nach Filtrieren durch ein zu solchen Zwecken geeignetes Filter und Glühen des Rückstandes bestimmt. Es wurden immer zwei Parallelversuche ausgeführt (A und B in den Tabellen). Der Analysen wegen wurde auch nachgewiesen, daß in sämtlichen Fraktionen nach der Behandlung ohne Druck mit bis 20%igen Na_2CO_3 -Lösungen sowohl nach 48 Stunden bei Zimmertemperatur als auch nach 8 Stunden beim Kochen alles SiO_2 unlöslich blieb. Stärkere Lösungen als 20%ige kamen bei diesen Versuchen mit Quarz nicht zur Anwendung. Mit dem Flintstein wurde unter sonst ähnlichen Umständen die Unlösbarkeit des SiO_2 nur in bezug auf die bei der Analyse der wirklichen druckbehandelten Proben gebrauchten 5%igen Sodalösung festgestellt.

Versuchsergebnisse

Quarz

Die Lösbarkeit steigt wie ersichtlich (Tabelle 1) stark mit abnehmender Korngröße, mit zunehmender Konzentration der im Autoklav benutzten Sodalösung und mit erhöhtem Druck während der Autoklavenbehandlung. Man sieht auch, daß die Fraktion IV, die zu einem großen Teil (vgl. Abb. 1) aus ganz feinem Material besteht, schon unter verhältnismäßig ungünstigen Bedingungen so stark angegriffen wird, daß die prozentuale Verstärkung des Angriffs durch erhöhte Reaktionstemperatur oder Konzentration der Versuchslösung geringer ist als für die grobkörnigeren Fraktionen.

Ein Verlängern der Dauer der Autoklavenbehandlung wirkt sehr kräftig. Nach 8stündiger Behandlung bei 188°C betrugen die durch die kochende 5%ige Sodalösung auflösbaren Mengen der vier Fraktionen: 9,25%, 9,46%, 10,28% und 10,35% bzw.

Flintstein

Die Werte der Tabelle 2 sind nach Korrektur für die Glühverlustbeträge angegeben. Qualitativ sind die Versuchsergebnisse

Tabelle 1

Behandlung mit Na_2CO_3 -Lösungen verschiedener Konzentration unter Druck

Fraktion	Konz. der Sodalösung in % Na_2CO_3	Versuchs- druck in Atm.	Versuchs- temperatur ° C	in 5% iger Sodalösung lösliches SiO_2 in %		
				A	B	Mittel
I	5	2	138	0,43	0,47	0,45
		5	163	1,43	1,51	1,47
	10	2	138	0,56	0,56	0,56
		5	163	1,60	1,70	1,65
		10	188	3,76	3,87	3,81
	20	2	138	0,52	0,58	0,56
		5	163	1,82	1,90	1,86
		10	188	4,84	4,90	4,87
	5	2	138	0,51	0,50	0,50
		5	163	1,80	1,85	1,82
	10	2	138	0,64	0,72	0,68
		5	163	1,89	2,00	1,95
		10	188	4,35	4,45	4,40
II	20	2	138	0,81	0,84	0,82
		5	163	2,28	2,28	2,28
		10	188	5,35	5,45	5,40
	5	2	138	0,68	0,75	0,71
		5	163	2,10	2,16	2,13
	10	2	138	0,89	0,97	0,93
		5	163	2,05	2,13	2,09
		10	188	4,80	4,88	4,84
	20	2	138	0,92	0,84	0,88
		5	163	2,36	2,40	2,38
		10	188	5,84	5,95	5,90
	5	2	138	0,78	0,84	0,81
		5	163	2,32	2,41	2,36
III	10	2	138	1,00	1,02	1,01
		5	163	2,41	2,41	2,41
		10	188	5,05	5,17	5,11
	20	2	138	1,20	1,15	1,17
		5	163	2,54	2,45	2,49
		10	188	6,27	6,39	6,33

mit Flintstein den mit Quarz erhaltenen völlig entsprechend. Die Prozentzahlen des gelösten SiO_2 sind aber durchweg größer als mit Quarz, in Übereinstimmung mit dem kristallographischen Unterschied zwischen den beiden Präparaten. Wie ebenfalls erwartet, sind in großen Zügen die relativen Differenzen zwischen Quarz und Flintstein bei den grobkörnigeren Fraktionen und unter den schwächeren Angriffsbedingungen am größten.

Ebenso wie beim Quarz läßt sich auch mit Flintstein feststellen, daß die Einwirkung mit verlängerter Autoklavenbehandlung

Tabelle 2

Behandlung mit Na_2CO_3 -Lösungen verschiedener Konzentration unter Druck

Fraktion	Konz. der Sodalösung in % Na_2CO_3	Versuchs- druck in Atm.	Versuchs- temperatur ° C	in 5% iger Sodalösung lösliches SiO_2 in %		
				A	B	Mittel
I	5	2	138	1,46	1,51	1,48
		5	163	3,33	3,36	3,34
		10	188	5,20	5,25	5,22
	10	2	138	1,92	1,87	1,90
		5	163	3,80	3,88	3,84
		10	188	6,36	6,30	6,33
	20	2	138	1,97	2,04	2,00
		5	163	4,00	4,10	4,05
		10	188	7,20	7,30	7,25
II	5	2	138	1,62	1,60	1,61
		5	165	3,38	3,46	3,42
		10	188	5,38	5,33	5,35
	10	2	138	2,08	2,08	2,08
		5	163	4,23	4,16	4,20
		10	188	6,45	6,40	6,43
	20	2	138	2,10	2,15	2,13
		5	163	4,35	4,30	4,32
		10	188	7,38	7,42	7,40
III	5	2	138	1,70	1,74	1,72
		5	163	3,43	3,50	3,47
		10	188	5,40	5,39	5,40
	10	2	138	2,20	2,16	2,18
		5	163	4,32	4,40	4,36
		10	188	6,54	6,50	6,52
	20	2	138	2,22	2,30	2,26
		5	163	4,48	4,52	4,50
		10	188	7,51	7,58	7,55
IV	5	2	138	1,96	1,90	1,93
		5	163	3,83	3,78	3,80
		10	188	5,70	5,74	5,72
	10	2	138	2,46	2,50	2,48
		5	163	4,64	4,60	4,62
		10	188	6,84	6,90	6,87
	20	2	138	2,50	2,56	2,53
		5	163	4,68	4,70	4,69
		10	188	7,74	7,79	7,76

beträchtlich verstärkt wird. Folgende Prozentzahlen des mit kochender 5% iger Sodalösung auflösbaren SiO_2 der vier Fraktionen zeigen dies: 13,00%, 13,25%, 13,45% und 13,90% bzw.

Schon aus den im obigen dargestellten Ergebnissen erhellt, daß der Angriff auf das SiO_2 während der Autoklavenbehandlung

in erster Linie nicht dem Wasser zuzuschreiben ist, sondern daß die anwesende Sodalösung eine wesentliche Reaktionsrolle spielt.

Da es ein technisches Interesse besitzt festzustellen, ob, oder inwieweit eine Druckbehandlung auch mit reinem Wasser löslichkeitsfördernd wirkt, wurden auch solche Versuche ausgeführt. Unter völlig entsprechenden Bedingungen wurden daher sowohl die Quarz- als auch die Flintsteinfraktionen mit reinem Wasser ohne Soda im Autoklav während einer Stunde bei 188° C behandelt und nachher mit 5% iger Sodalösung ausgekocht. In keinem Falle hatte sich dabei „lösliches“ SiO_2 gebildet. Mit dem Flintstein wurde außerdem auch so verfahren, daß die übliche Menge 1,0000 g von sämtlichen vier Fraktionen im Autoklav zuerst eine Stunde mit reinem Wasser bei 188° C behandelt und dann nach der Abkühlung einer zweiten Autoklavenbehandlung mit 5% iger Sodalösung während einer Stunde bei 138° C (2 Atm.) unterworfen wurde. Auch in diesen Versuchen wurden die vorher genannten Erwärmungs- und Abkühlungsbedingungen innegehalten. Es zeigte sich dabei, wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, daß die auflösbare SiO_2 -Menge dieselbe war wie nach der entsprechenden Behandlung (2 Atm. 1 Stunde) mit nur 5% iger Sodalösung.

Tabelle 3

Fraktion	Auflösbare SiO_2 -Menge nach der Behandlung mit			
	Wasser + 5% iger Sodalösung (10 Atm. 1 Std.) (2 Atm. 1 Std.)			5% iger Sodalsg. (2 Atm. 1 Std.)
	A	B	Mittel	
I	1,55	1,47	1,51	1,48
II	1,60	1,65	1,62	1,61
III	1,70	1,68	1,69	1,72
IV	1,92	1,90	1,91	1,93

Man sieht also, daß mit dem hier benutzten Material noch bis zu Drucken von 10 Atm. — wenigstens bei so kurzer Versuchsdauer wie in den bisher beschriebenen Versuchen — die Einwirkung des Wassers an sich nicht in Betracht kommt.

Da es aber wahrscheinlich ist, daß reines Wasser, wenn es bei erhöhten Temperaturen auf feines SiO_2 -Material während längerer Zeit einwirken darf, solbildend wirken kann, wurden einige Versuche auch in diesem Sinne ausgeführt. Dabei kam außer der Fraktion IV noch eine Fraktion V zur Anwendung, welche aus dem

durch ein Sieb mit 6400 Maschen pro cm^2 passierten Material bestand. Die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Behandlung von Quarz und Flintstein im Autoklav mit reinem Wasser bei 10 Atm.
(Erwärmung und Abkühlung wie vorher)

Versuchsmaterial	Nach 8 stündiger Behandlung auflösbare SiO_2 -Menge in % durch		Nach 20 stündiger Behandlung auflösbare SiO_2 -Menge in % durch	
	koch. Wasser	◊ koch. 5% ige Sodalösung	koch. Wasser	koch. 5% ige Sodalösung
Quarz { IV	0,80	0,85	0,85	—
{ V	1,27	1,35	1,70	1,90
Flint- { IV	0,99	1,00	0,95	—
stein { V	1,33	1,39	1,92	2,00

Auflösungsversuche mit 1 n-HCl ergaben dieselben Werte wie mit H_2O .

Wie ersichtlich findet ein Angriff der erwarteten Art statt. Die Einwirkung des Wassers verläuft aber auch unter diesen Umständen und mit der feinsten von den von uns verwendeten Fraktionen nur sehr langsam.

Die Ausführung dieser Versuche wurde durch eine Subvention von Skånska Cement-Aktiebolaget gefördert.

Göteborg, Technische Hochschule, Chem. Labor III.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1938.

Herstellung und Kristallbau einiger Alkalialuminiumfluoride vom Typus TlAlF_4

Von CYRILL BROSSET

Unter den bis jetzt bekannten komplexen Alkalialuminiumfluoriden unterscheidet man im allgemeinen vier verschiedene Gittertypen, von denen einer die mit TlAlF_4 isomorphen Aluminiumfluoride umfaßt. In meinen Untersuchungen war es von Interesse nachzuprüfen, welche Alkaliionen den Aufbau dieses letzterwähnten Gittertypus ermöglichen. Bisher ist es mir gelungen, die Verbindungen KAlF_4 , NH_4AlF_4 und RbAlF_4 zu synthetisieren und ihre Isomorphie mit TlAlF_4 festzustellen.

KAlF_4

Die Kaliumaluminiumfluoride bilden wegen ihrer relativ großen Anzahl (ich habe mit Sicherheit 5 nachweisen können) und wegen der Schwierigkeiten, diese bei der Synthese rein zu erhalten, ein ziemlich verwickeltes Untersuchungsgebiet. In einer späteren Arbeit soll das ganze K-Al-F-System behandelt werden. Die Darstellung der Verbindung KAlF_4 bildet keine Ausnahme von den oben erwähnten Schwierigkeiten. Es scheint sehr schwer zu sein, sie ganz ohne Verunreinigungen von Nachbarphasen zu erhalten. Ganz allgemein entsteht sie, wenn 50 Mol-% KF mit ebensoviel AlF_3 zusammengeschmolzen werden. Die Vermutung von P. P. FEDOTIEFF und K. TIMOFEEFF¹⁾, daß sie diese Verbindung erhalten hatten, trifft also sicher zu. Nach dieser Methode dargestellt ist die Verbindung immer von dem niedriger symmetrischen der zwei von mir hergestellten Kaliumkryolithe und außerdem von einer instabilen Hochtemperaturphase, die wahrscheinlich 35—40 Mol-% AlF_3 enthält, verunreinigt. Am reinsten habe ich KAlF_4 nach der folgenden Methode erhalten: Eine Lösung von KHF_2 in Wasser wurde mit einer äquimolekularen Lösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft und getrocknet. Der hierdurch entstandene Stoff ist nicht einheitlich,

¹⁾ P. P. FEDOTIEFF u. K. TIMOFEEFF, Z. anorg. allg. Chem. 206 (1932), 266.

enthält aber unter anderem die Phase, der R. WEINLAND, I. LANG und H. FIKENTSCHER¹⁾ die Formel $K_2AlF_5 \cdot 2H_2O$ zugeschrieben haben. Die so erhaltene Mischung hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt, wodurch sie leicht ohne Verlust an AlF_3 geschmolzen werden kann. Bei Erstarrung der Schmelze entsteht fast ganz reines $KAlF_4$. Alle diese Befunde wurden mit Hilfe von Pulveraufnahmen erlangt.

Die Verbindung $KAlF_4$ ist ein weißer, weicher, blätteriger Stoff. Bei einem größeren Gehalt an Verunreinigungen ist er rosa gefärbt. Die Rosafärbung bei Gemischen von KF und AlF_3 , die etwa 35 Mol-% AlF_3 enthalten, wurde schon von N. PUSCHIN und A. BASKOW beobachtet²⁾. Der rosa gefärbte Stoff entsteht aber nur, wenn man die Schmelze ziemlich langsam erstarren läßt. Bei rascher Abkühlung werden die Kristalle weiß. Die Pulveraufnahmen ergeben, daß das rosa gefärbte Pulver eine nicht unbeträchtliche Menge Kaliumkryolith enthält. Das weiße Pulver ist dagegen hauptsächlich durch die oben erwähnte Hochtemperaturphase verunreinigt.

Es war zu vermuten, daß $KAlF_4$ mit $TlAlF_4$ isomorph sei³⁾. Da aber die Pulveraufnahmen von $KAlF_4$ und $TlAlF_4$ zu große Unterschiede der Linienlagen aufweisen, wurden auch Lauephotogramme und ein Drehphotogramm um [100] aufgenommen. Hierdurch zeigte es sich, daß $KAlF_4$ wirklich mit $TlAlF_4$ isomorph ist. Die Elementarkörperdimensionen sind:

$$a = 3,550 \pm 0,005 \text{ \AA}, c = 6,139 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Wie die Tabelle 1 zeigt, ist die Übereinstimmung der beobachteten Intensitäten mit den berechneten gut. Auch hier, wie bei $TlAlF_4$, ist der Strukturparameter $z = 0,21$.

NH_4AlF_4

Diese Verbindung wurde neulich von E. THILO durch Erhitzen von Ammoniumkryolith im Stickstoffstrom bei 350° hergestellt und ihre Isomorphie mit $TlAlF_4$ festgestellt⁴⁾. Ich habe sie durch Fällen einer $Al(OH)_3$ -Lösung in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniak erhalten. Diese Methode scheint technische Verwendung

¹⁾ R. WEINLAND, I. LANG u. H. FIKENTSCHER, Z. anorg. allg. Chem. 150 (1926), 56.

²⁾ N. PUSCHIN u. A. BASKOW, Z. anorg. Chem. 81 (1913), 353.

³⁾ C. BROSSET, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 140.

⁴⁾ E. THILO, Naturwiss. 32 (1938), 529.

Tabelle 1
Pulverphotogramm von KAlF_4 . Cr- K_α -Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.*)	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
100	0,1033	0,1036	ss	1,6	004	0,5541	0,5541	s	1,4
101	0,1386	{0,1382	st	{9,2	212	0,6560	0,6565	ss	0,9
002		{0,1385		{3,9	104		0,6577	—	0,03
110	0,2073	0,2072	s	3,8	203		0,7261	—	0,6
111	0,2418	{0,2418	m	{4,2	114	0,7609	0,7613	ss	0,9
102		{0,2421		{2,9	220	0,8290	{0,8288	m	{2,4
003	0,3116	0,3117	s	0,6	213		{0,8297		{4,3
112		0,3457	—	0,008	221		0,8634	—	0,4
200	0,4148	{0,4144	st	{5,3	005		0,8658	—	0,003
103		{0,4153		{4,2	300		0,9324	—	0,05
201		0,4990	—	0,1	301	0,9667	{0,9670	s	{0,9
210		0,5180	—	0,2	222		{0,9673		{1,4
113		0,5189	—	0,2	204	0,9686	0,9685	s	3,4
211	0,5531	{0,5526	m	{2,2	105		0,9694	—	0,4
202		{0,5529		{1,9					

*) Die beobachteten Intensitäten werden in den Tabellen 1 und 2 durch die folgenden Bezeichnungen beschrieben: st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

zur Herstellung von reinem AlF_3 gefunden zu haben¹⁾. Die Elementarkörperdimensionen sind:

$$a = 3,587 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 6,346 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Sie stimmen also mit den von THILO angegebenen ($a = 3,59$ und $c = 6,34 \pm 0,01$) gut überein. Mit $z = 0,21$ wurde auch hier eine gute Übereinstimmung der beobachteten Intensitäten mit den berechneten erreicht.

RbAlF_4

Diese Verbindung fällt als ein weißes Pulver aus, wenn äquimolekulare Mengen von RbF und AlF_3 in HF-saurer Lösung zusammengebracht werden. Die Pulverphotogramme wurden durch Vergleich mit denen von KAlF_4 ausgewertet. Auch RbAlF_4 ist also mit TlAlF_4 isomorph. Folgende Gitterdimensionen ergaben sich:

$$a = 3,615 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 6,261 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Da c/a zufällig sehr nahe $\sqrt{3}$ ist, fallen, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, mehrere Reflexe zusammen, was zu einer kubischen Indizierung verleiten kann. Die Intensitäten sind mit $z = 0,21$ berechnet und stimmen gut mit den beobachteten überein.

¹⁾ E. P. 423601 5/8 1933.

Tabelle 2
Pulverphotogramm von RbAlF_4 . Cr- K_α -Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
100	0,0994	0,0999	ss	0,4	212	0,6330	0,6327	s	2,3
101	0,1327	0,1332	st	12,8	104		0,6327	—	0,3
002		0,1332		4,4	203	0,7319	0,6993	—	0,02
110	0,1997	0,1998	m	4,3	114		0,7326	s	1,5
111	0,2333	0,2331	st	6,6	220	0,7991	0,7992	m	2,1
102		0,2331		4,8	213		0,7992		4,8
003		0,2997	—	0,004	221	0,8326	0,8325	ss	0,2
112	0,3325	0,3330	s	$0,6 + \frac{200}{103}\beta$	005		0,8325		0,1
200	0,3996	0,3996	st	4,0	300	0,9319	0,8991	—	0,07
103		0,3996		4,3	204		0,9324	m	3,0
201	0,4333	0,4329	ss	0,3	105		0,9324		1,0
210	0,4999	0,4995	ss	0,1	222		0,9324		1,7
113		0,4995		0,9	301		0,9324		1,4
211	0,5328	0,5328	m	3,7					
202		0,5328		2,4					
004		0,5328		1,2					

Zusammenfassung

Die Verbindungen KAlF_4 , NH_4AlF_4 und RbAlF_4 wurden hergestellt und röntgenkristallographisch untersucht. Sie sind mit der Verbindung TlAlF_4 isomorph. Die Gitterdimensionen der ganzen Reihe sind die folgenden:

$$\begin{aligned}\text{KAlF}_4: a &= 3,550 \text{ \AA}; \quad c = 6,139 \text{ \AA}; \\ \text{RbAlF}_4: a &= 3,615 \text{ \AA}; \quad c = 6,261 \text{ \AA}; \\ \text{NH}_4\text{AlF}_4: a &= 3,587 \text{ \AA}; \quad c = 6,346 \text{ \AA}; \\ \text{TlAlF}_4: a &= 3,607 \text{ \AA}; \quad c = 6,367 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Der Fehler dieser Werte beträgt höchstens 0,005 Å.

Die Untersuchung von Alkalialuminiumfluoriden wird fortgesetzt. Eine Monographie über das ganze Gebiet ist geplant.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1938.

Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XLVI.¹⁾Über die außerordentliche Reaktionsfähigkeit
der Eisen III-hydroxydeVON ALFONS KRAUSE und A. LEWANDOWSKI²⁾

In einer Reihe von Arbeiten wurde festgestellt, daß unter den amphoteren Metalloxyd-Wasser-Verbindungen die Eisen III-hydroxyde eine besondere Stellung einnehmen³⁾. Es zeigte sich nämlich, daß erstere in der Mehrzahl keine Hydroxyde, sondern Oxydhydrate sind, indem sie das chemisch gebundene Wasser in Form von H₂O-Molekülen, und zwar in stark komplexer Bindung enthalten. Dagegen sind die meisten Eisen III-oxyd-Wasser-Verbindungen als wahre Hydroxyde zu definieren und durch eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit gekennzeichnet, welche die Wasser-Oxydverbindungen anderer Metalle auch nicht im entferntesten aufzuweisen vermögen. Schon früher hatten wir festgestellt, daß die Eisen III-hydroxyde im siedenden Reaktionsgemisch Silberferrite bildeten⁴⁾. Daraus wurde berechtigterweise gefolgert, daß die Eisen(III)-hydroxyd-Moleküle OH-Gruppen mit substituierbaren Wasserstoffen enthielten. Silberferrite wurden aus verschiedenen, röntgenographisch amorphen sowie kristallinen Eisen(III)-hydroxyden erhalten und als wahre Verbindungen erkannt. Maßgebend dafür war zunächst ihre Stabilität gegen Ammoniaklösungen und ferner der Umstand, daß die Silberferrite von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ im lufttrockenen Zustand sehr wenig (rund 2%) Wasser enthielten. Dadurch fällt nämlich der eventuelle Einwand fort, die Silberferrite seien Sorptionsverbindungen von Eisenhydroxyd und Ag_2O , welche als solche bedeutend wasserreicher sein müßten. Später wurden die Silberferrite

¹⁾ XLV. Mitteilung vgl. A. KRAUSE u. A. POLAŃSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 71 (1938), 1763.

²⁾ Vgl. A. LEWANDOWSKI, Dissertation Poznań 1937.

³⁾ Vgl. A. KRAUSE, Kolloid-Z. 72 (1935), 18.

⁴⁾ A. KRAUSE u. K. PILAWSKI, Z. anorg. allg. Chem. 197 (1931), 301 und spätere Arbeiten.

röntgenographisch identifiziert, wobei sich in allen Fällen das gleiche Röntgenogramm ergab¹⁾.

Sämtliche Versuche, die für diese Zwecke ausgeführt wurden, betreffen, wie schon erwähnt, die Silberferritsynthese im siedenden Reaktionsgemisch. Im Laufe weiterer Untersuchungen wurde die unerwartete Beobachtung gemacht, daß die Eisen(III)-hydroxydgel auch in der Kälte mit AgOH bzw. Ag₂O reagierten, worüber im folgenden berichtet wird.

Zwecks Ausführung der Versuche wurde folgendermaßen verfahren: Etwa $\frac{1}{3}$ Portion Gel (0,4—0,5 g Fe₂O₃ entsprechend) wurde in wäßriger Aufschlämmung entweder im feuchten oder im lufttrockenen Zustand mit Ag₂O-Gel allein oder mit Ag₂O im Beisein von 1 n-NaOH bei 20° C behandelt. Letztere Proben sind zweckmäßig so auszuführen, daß man das Eisen(III)-hydroxydgel zunächst mit überschüssiger AgNO₃-Lösung versetzt und nach gutem Vermischen NaOH zugibt. Dadurch wird den Ag₂O-Teilchen der Zutritt in das Innere des Gels ermöglicht. Sämtliche Reaktionsgemische (Bodenkörper + 100 cm³ Flüssigkeit) wurden im Laufe des Tages mehrfach umgerührt. Wir verwendeten für diese Proben folgende Ferrihydroxyde, deren Herstellung und wichtigste Eigenschaften wir kurz angeben:

1. Orthoferrihydroxyd. $\frac{1}{1}$ Portion wurde aus einer Lösung von 5 g FeCl₃ · 6 H₂O in 100 cm³ Wasser mit 15 cm³ 25% iger NH₃-Lösung (pyridinfrei) bei 20° C gefällt und bei ständigem Wasserzulauf innerhalb 20—24 Stunden ausgewaschen. Ein Teil wurde in diesem Zustand als Hydrogel verwendet, der andere an der Luft getrocknet. Das betreffende Trockengel enthält rund 30% Wasser.

2. Polyorthohydroxyd erhielten wir durch 10 tägige Alterung des Orthohydroxyds Nr. 1 unter Wasser bei 20° C²⁾. Wassergehalt lufttrocken rund 30%.

3. Ferner wurde ein Polyorthoferrihydroxyd durch 3 Minuten langes Kochen des Orthohydroxyds Nr. 1 in siedender 1 n-NaOH erhalten³⁾. Der Wassergehalt beträgt lufttrocken etwa 20—25%.

4. Iso-Orthohydroxyd wurde durch Versetzen einer Ferrosulfatlösung mit H₂O₂ und nachfolgender Behandlung des ausgefällten

¹⁾ A. KRAUSE, Z. ERNST, ST. GAWRYCH u. W. KOCAY, Z. anorg. allg. chem. 228 (1936), 352.

²⁾ A. KRAUSE u. A. LEWANDOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. 206 (1932), 328.

³⁾ A. KRAUSE u. M. CIOKÓWNA, Z. anorg. allg. Chem. 204 (1932), 23.

gelben basischen Ferrisulfats mit Ammoniak gewonnen¹⁾. Das ziegelfarbene Hydroxyd hat im lufttrockenen Zustand rund 32% Wasser.

5. γ -FeOOH erhielten wir durch Oxydation von gefälltem Ferrokarbonat an der Luft²⁾. Im lufttrockenen Zustand enthält es ungefähr 17% H_2O .

6. Goethit (α -Fe₂O₃·H₂O) wurde gewonnen durch zweijährige Alterung des Orthohydroxyds Nr. 1 in 1 n-NaOH bei Zimmertemperatur³⁾.

7. Wir verwendeten auch den Goethit nach BÖHM⁴⁾, der durch zweistündige Autoklavbehandlung des vorgealterten Orthohydroxyds Nr. 1 bei 150° C in 2 n-KOH hergestellt wurde.

Desgleichen wurden einige künstliche Oxyde, wie Hydrohämait und geglühtes α -Fe₂O₃, in diese Untersuchungen mit einbezogen.

8. Hydrohämait (α -Fe₂O₃) wurde durch zweijährige Alterung des amorphen Orthohydroxyds Nr. 1 unter Wasser bei Raumtemperatur gewonnen⁵⁾. Sein Wassergehalt betrug im lufttrockenen Zustand etwa 8%.

9. Ein α -Oxydgel erhielten wir durch zweistündiges Erhitzen des Orthohydroxyds Nr. 1 unter Wasser bei 150° C. Wassergehalt etwa 1% (lufttrocken).

10. Es wurden auch geglühte α -Oxyde untersucht, die durch mehrstündiges Erhitzen lufttrockener Orthohydroxyde und Goethite mit dem Bunsenbrenner entstanden waren.

Präparate 1—4 sind röntgenographisch amorph. Präparat Nr. 3 ist außerdem dadurch gekennzeichnet, daß es alterungsunfähig⁶⁾ ist. Präparate 5—7 sind röntgenkristalline Hydroxyde bzw. Oxydhydrate. Präparate Nr. 8—10 zeigten die Interferenzen des α -Fe₂O₃.

Sämtliche unter 1—10 aufgezählten Präparate untersuchten wir nach dem eingangs angegebenen Verfahren auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Ag₂O bei 20° C, wobei besonders die Geschwindig-

¹⁾ A. KRAUSE u. J. GARBACZÓWNA, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 296.

²⁾ A. KRAUSE, K. MORONIÓWNA u. E. PRZYBYLSKI, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 203.

³⁾ A. KRAUSE u. A. LEWANDOWSKI, l. c.; A. KRAUSE u. H. TORNO, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 98.

⁴⁾ J. BÖHM, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925), 212.

⁵⁾ A. KRAUSE u. A. LEWANDOWSKI, l. c.

⁶⁾ A. KRAUSE, ST. GAWRYCH u. L. MIZGAJSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937), 393.

Tabelle 1¹⁾
Geschwindigkeit der Silberferritbildung aus Ferrihydroxyden + Ag₂O im wäßrigen Medium bei 20° C

Lfd. Nr.	Untersuchtes Präparat	Zusammensetzung der Silberferrite					Reaktionsdauer der lufttrockenen Hydroxyde 20 Tage
		Reaktionsdauer der feuchten Hydroxyde					
		3 Tage	7 Tage	20 Tage	60 Tage		
1	Orthohydroxyd (1)	Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃ löslich % Fe ₂ O ₃ unlöslich	1 : 2,46 0,0	1 : 1,52 0,0	1 : 1,46 0,7	1 : 1,20 0,0	1 : 48,6 0,4
2	Polyorthohydroxyd (2) . .	Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃ löslich % Fe ₂ O ₃ unlöslich	1 : 30,1 10,4	1 : 4,95 1,6	1 : 1,91 1,6	— —	1 : 59,4 1,2
3	Polyorthohydroxyd (3) . .	Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃ löslich % Fe ₂ O ₃ unlöslich	keine Ag-Bindung	keine Ag-Bindung	1 : 11,5 0,6	1 : 3,28 1,5	keine Ag-Bindung
4	Iso-Orthohydroxyd (4). . .	Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃ löslich % Fe ₂ O ₃ unlöslich	keine Ag-Bindung	keine Ag-Bindung	1 : 17,2 0,0	1 : 2,76 0,0	1 : 13,9 0,0
5	γ-Ferrihydroxyd (5)	Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃ löslich % Fe ₂ O ₃ unlöslich	keine Ag-Bindung	keine Ag-Bindung	1 : 4,06 60,8	1 : 1,92 57,5	keine Ag-Bindung
6	Goethit (6)	keine Ag-Bindung					
7	Goethit (7)						
8	Hydrohämätit (8)						
9	α-Fe ₂ O ₃ -Gel (9)						
10	α-Ferrioxys (geglüht) (10)						

¹⁾ In den Tabellen 1, 2 und 4 sind die untersuchten Präparate mit eingeklammerten Nummern versehen, welche der auf S. 306 und 307 angegebenen Reihenfolge und Numerierung der betreffenden Präparate entsprechen. Dasselbst findet man auch Näheres über Herstellung und Eigenschaften derselben.

keit der Silberferritbildung verfolgt wurde. Die betreffenden Ergebnisse finden sich in Tabelle 1¹⁾.

Es ist überraschend, wie außerordentlich groß die Aktivität gewisser Eisen(III)-hydroxyde ist. Am reaktionsfähigsten war das gewöhnliche Orthohydroxyd Nr. 1; die Geschwindigkeit der Silberbindung war hier am größten. Sogar in wäßriger Aufschlämmung reagieren die beiden Gele (Orthohydroxyd und Ag_2O) bei 20°C ohne weiteres, und nach höchstens 3 Tagen zeigte der vom überschüssigen Ag_2O befreite Bodenkörper die Interferenzen des rhomboedrischen Silberferrits. Auch andere röntgenographisch amorphe Eisen(III)-hydroxyde sind unter ähnlichen Versuchsbedingungen zur Silberferritbildung befähigt, wobei man charakteristische Unterschiede unter den einzelnen Hydroxyden bemerken kann (Tabelle 1). Langsamer, aber ebenso positiv verlief die Silberferritreaktion beim $\gamma\text{-FeOOH}$; nach etwa 20 Tagen war auch hier das DEBYE-SCHERRER-Diagramm des Silberferrits deutlich erkennbar. Übrigens kann man den Fortschritt der Reaktion zwischen Eisenhydroxyden und Ag_2O an der Veränderung der Gelfarbe beobachten, welche bald ins Rötliche umschlägt. — Die H^+ -Konzentration des Reaktionsmediums entsprach einem p_H von höchstens 9.

Die Silberferritreaktion verläuft natürlich bedeutend schneller, wenn man das Reaktionsgemisch mit Natronlauge versetzt. Durch die höhere OH^- -Konzentration werden die in den OH -Wirkgruppen der Eisen III-hydroxydmoleküle vorhandenen reaktionsfähigen Wasserstoffe noch stärker aktiviert. Wurden hierbei feuchte Gele bei 20° verwendet, so konnte bereits nach 5 Minuten, im Falle von Polyorthohydroxyd Nr. 2, das Röntgenogramm des Silberferrits

¹⁾ Zur Analyse der vom Ag_2O -Überschuß sorgfältig mit Ammoniak befreiten Silberferrite wurde so verfahren, daß 0,2500 g derselben mit 20 cm^3 32,5% iger HNO_3 bei 20°C 1 Stunde lang behandelt wurden, wobei das gesamte Silber und der daran gebundene Eisenoxydanteil, sowie auch evtl. vorhandene lösliche Orthohydroxyd-Bestandteile (Tabelle 1 und 2, Nr. 1, 2, 3, 4) in Lösung gingen. Diese Bestandteile sind in den Tabellen unter dem Kennwort „ $\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ löslich“ angegeben. Als unlöslicher Rückstand in der salpetersauren Lösung („ Fe_2O_3 unlöslich“) verblieb der zur Zeit an der Silberbindung noch nicht beteiligte Anteil des betr. Eisen (III)-hydroxyds ($\gamma\text{-FeOOH}$ bzw. $\alpha\text{-FeOOH}$), dessen Menge aber im Laufe der Zeit abnahm und mehr und mehr in lösliches Silberferrit überging. Falls der unlösliche Anteil aus Eisenoxyd oder Goethit bestand, so blieb seine Menge dauernd unverändert, da die beiden Körper überhaupt kein Silber binden. Die Summe der salpetersäurelöslichen und unlöslichen Eisenoxyd- bzw. Eisenhydroxyd-Mengen wurde gleich 100% gesetzt und in allen Fällen auf Fe_2O_3 berechnet.

Tabelle 2¹⁾
 Geschwindigkeit der Silberferritbildung aus Ferrihydroxyden und Ag₂O bei 20° C im alkalischen Medium (Titer 1 n-NaOH)

Lfd. Nr.	Untersuchtes Präparat	Zusammensetzung der Silberferrite									
		Reaktionsdauer der feuchten Hydroxyde					Reaktionsdauer der lufttrockenen Hydroxyde				
		1 Std.	3 Std.	6 Std.	1 Tag	3 Tage	20 Tage	3 Tage	7 Tage	20 Tage	
1	Orthohydroxyd (1) . . .	1 : 7,73 10,1	1 : 5,26 20,6	1 : 2,74 23,6	1 : 1,40 6,8	1 : 1,35 6,3	1 : 1,28 0,0	1 : 1,55 1,4	1 : 1,47 1,6	1 : 1,35 0,0	
2	Polyorthohydroxyd (2) .	1 : 10,4 8,2	1 : 4,74 13,5	1 : 2,97 14,7	1 : 1,36 18,8	1 : 1,27 5,0	1 : 1,25 0,0	1 : 1,54 2,6	1 : 1,14 0,0	1 : 1,23 0,0	
3	Polyorthohydroxyd (3) .	Keine Ag-Bindung	1 : 364 1,2	1 : 12,6 0,7	1 : 1,76 0,0	1 : 1,28 0,0	1 : 1,38 0,0	1 : 1,80 0,0	1 : 1,57 1,3	1 : 1,36 0,0	
4	Iso-Orthohydroxyd (4) .	1 : 1,49 2,9	1 : 1,46 0,0	1 : 1,38 0,9	1 : 1,49 0,0	1 : 1,38 0,0	1 : 1,38 0,0	1 : 1,64 24,7	1 : 1,33 20,9	1 : 1,26 16,2	
5	γ -Ferrihydroxyd (5) . .	Keine Ag-Bindung	1 : 8,00 79,9	1 : 2,18 65,9	1 : 1,25 11,5	1 : 1,23 0,0	1 : 1,21 0,0	1 : 1,22 1,8	1 : 1,15 0,0	1 : 1,16 0,0	
6	Goethit (6)	keine Ag-Bindung									
7	Goethit (7)										
8	α -Fe ₂ O ₃ -Gel (9)										
9	α -Ferrioxys (10). . . .										

¹⁾ Vgl. die Fußnote zu Tabelle 1.

nachgewiesen werden, obschon diese junge Verbindung zunächst noch ziemlich leicht zersetzlich unter dem Einfluß von Ammoniaklösung war. Im Laufe der Zeit wird die Silberbindung mehr und mehr verfestigt und die betreffenden Silberferrite sind dann auch stabil gegenüber der Ammoniaklösung.

Sehr interessant ist das Verhalten des gewöhnlichen, frisch gefällten Orthohydroxyds Nr. 1 im Reaktionsgemisch mit Ag_2O und NaOH bei 20° . Es reagiert nicht so schnell wie das gealterte Polyorthohydroxyd Nr. 2, indem der röntgenographische Silberferrit-Nachweis erst nach etwa 1 Stunde möglich ist. Die Silberbindung nimmt in den ersten Stunden deutlich zu, doch entsteht gleichzeitig, unter dem Einfluß der OH' -Ionen, infolge Alterung des Orthohydroxyds die α -eisenige Säure ($\alpha\text{-FeOOH}$)¹⁾, durch deren Erscheinen der Prozeß der Silberferritreaktion teilweise überlagert wird. Später geht auch die schwer lösliche α -eisenige Säure, deren Anwesenheit überdies noch röntgenographisch festgestellt wurde, ganz und gar in Silberferrit über, welches im Gegensatz zur erwähnten $\alpha\text{-FeOOH}$ sehr leicht löslich in kalter 32,5% iger Salpetersäure ist (Tabelle 2). Vergleicht man in dieser Beziehung, sowie im Hinblick auf ihre Reaktionsfähigkeit die anderen amorphen Eisen(III)-hydroxyde, so ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede (Tabelle 1 und 2). Wir möchten in diesem Zusammenhang noch erwähnen, daß das γ -Hydroxyd im alkalischen Medium verhältnismäßig schnell mit Ag_2O reagiert, sogar schneller als manche röntgenographisch amorphe Eisen(III)-hydroxyde. Dabei kann man beobachten, daß im Laufe der Ag -Ferritbildung die Menge des $\gamma\text{-FeOOH}$ stetig abnimmt und schließlich ein Silberferrit entsteht, dessen Zusammensetzung deutlich dem Molekularverhältnis $\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$ zustrebt, während bei den röntgenographisch amorphen Hydroxyden das Verhältnis 1:1 viel schwerer zu erreichen ist (Tabelle 2). Mit Recht verdient daher das $\gamma\text{-FeOOH}$ die Bezeichnung γ -eisenige Säure²⁾.

Am schnellsten geht die Silberferritreaktion vonstatten, wenn im siedenden Reaktionsgemisch gearbeitet wird. Wir bedienten uns dieses Verfahrens bei unseren früheren Silberferritsynthesen. Dieses Verfahren bietet methodische Vorzüge, indem es gut und schnell reproduzierbare Ergebnisse gewährleistet, da das Gleichgewicht der

¹⁾ A. KRAUSE u. A. LEWANDOWSKI, l. c.; A. KRAUSE u. H. TORNO, l. c.

²⁾ A. KRAUSE u. J. TULECKI, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931), 228; A. KRAUSE, Roczniki Chem. **16** (1936), 318.

Silberferritreaktion bei Siedetemperatur sich schnell einstellt. Dabei muß man allerdings den Umstand berücksichtigen, daß die charakteristischen Aktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Eisen(III)-hydroxyden, welche bei 20° C sehr deutlich zum Ausdruck kamen, bei höherer Temperatur sich mehr und mehr verwischen. Nichtsdestoweniger gibt es aber auch Eisen(III)-oxydhydrate, welche sowohl in der Kälte als auch bei Siedetemperatur kein Silber binden. Zu solchen Verbindungen gehört vor allen Dingen der „fertige“ Goethit, und zwar der in der Kälte entstandene sowie der bei 150° C nach BÖHM hergestellte¹⁾. Der Goethit $[(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n]$ ist sehr wohl von der α -eisenigen Säure $(\alpha\text{-FeOOH})_n$ zu unterscheiden, welche gut Silber bindet und ein Silberferrit von der Zusammensetzung AgFeO_2 gibt²⁾, obwohl sie das gleiche rhomboedrische Gitter wie der Goethit hat. Ähnlich wie der Goethit verhielten sich die Hydrohämatische, welche ebenfalls kein Silber banden, sofern sie nur frei von Orthohydroxyd-Bestandteilen waren. Man darf aber auf Grund dessen nicht annehmen, daß die Fähigkeit, Silber zu binden, speziell ein Privileg röntgenographisch amorpher Eisenoxydhydrate ist. Wie schon erwähnt, können ebenso kristalline Eisen(III)-hydroxyde gut Silber binden. Andererseits kennt man auch ein Eisen(III)-oxydhydrat, welches trotz seines amorphen Röntgenogramms kein Silber bindet³⁾. Letzteres entsteht durch fortgesetztes Kochen des gewöhnlichen Orthohydroxyds Nr. 1 in 1 n-NaOH. Dabei bleiben die Präparate röntgenographisch amorph, doch verändert sich die Silberbindung in auffallender Weise, indem sie zunächst deutlich wächst, und zwar von $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1,28$ (beim Orthohydroxyd) bis auf 1 : 1 (beim Polyorthohydroxyd), um beim weiteren Kochen mehr und mehr abzunehmen und auf Null zu sinken (beim Ortho-Eisen III-oxydhydrat). Auch das ist unseres Erachtens ein Beweis dafür, daß die Reaktion der Silberferritbildung nicht von in Lösung befindlichen Bestandteilen (evtl. Natriumferrit) beherrscht wird, deren Wegfangen durch Silber die Nachlieferung weiterer löslicher Eisen III-hydroxyd-Mengen ermöglichen würde⁴⁾. Es handelt sich in diesem Falle um einen den Reaktionen im festen Zustand ähnlichen Vorgang: Die

¹⁾ A. KRAUSE u. Mitarbeiter, l. c.

²⁾ A. KRAUSE u. A. LEWANDOWSKI, l. c.

³⁾ A. KRAUSE, A. SZELIGA u. H. SZCZEKOCCI, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937), 1973.

⁴⁾ Vgl. die Diskussion von R. FRICKE, Kolloid-Z. 69 (1934), 312; 73 (1935), 300 und A. KRAUSE, Kolloid-Z. 72 (1935), 18; 75 (1936), 288.

Eisenhydroxymoleküle sind im Besitz von OH-Wirkgruppen mit aktiven Wasserstoffen, die einem „Platzwechsel“¹⁾ mit Ag-Atomen bzw. mit Ag-Ionen anheimfallen. Letztere werden zuvor durch das Ferrihydroxydgel adsorbiert. Die aktiven Wasserstoffe sind natürlich nicht mit H⁺-Ionen zu verwechseln²⁾; man hat es hier vielmehr mit reaktionsfähigen Atomen bzw. Atomgruppen zu tun, welche mehr oder weniger starke Deformationseffekte zeigen³⁾. Durch die in der Außenlösung befindlichen OH⁻-Ionen werden die betr. Wasserstoffe noch mehr aktiviert. Noch deutlicher zeigt sich der Charakter der Silberferritreaktion als einer solchen im festen Zustand dadurch, daß sogar die luftgetrockneten, zum Teil sehr dichten Eisenhydroxyde wohl mit Silberhydroxydgel und selbst in Abwesenheit von NaOH bei 20° unter röntgenographisch nachweisbarer Silberferritbildung reagieren (Tabelle 1). Was das Silberferrit anbetrifft, so fällt seine große Stabilität beim Kochen in 1 n-NaOH auf. Selbst ein 24 Stunden lang gekochtes Präparat zeigte, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, nur geringe Veränderungen.

Tabelle 3

Die Stabilität des Silberferrits aus Orthohydroxyd bei längerem Kochen in 1 n-NaOH

Nr.	Kochdauer	Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃	Nr.	Kochdauer	Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃
1	30 Minuten	1:1,28	4	6 Stunden	1:1,24
2	1 Stunde	1:1,24	5	10 Stunden	1:1,24
3	3 Stunden	1:1,25	6	24 Stunden	1:1,21

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Eisen III-hydroxyde, die übrigens keine prinzipielle Abhängigkeit von der Teilchengröße zeigt, ist eine besondere Eigenschaft dieser Körper, die in erster Linie mit ihrer chemischen Konstitution zusammenhängt und auch

¹⁾ In der Ausdrucksweise J. A. HEDVALL's und G. TAMMANN's.

²⁾ Erst bei der Bildung löslicher Ferrite, wie z. B. Natriumferrit, gehen die aktiven Wasserstoffe in den ionogenen Zustand über. Hierfür ist aber eine hochkonzentrierte, siedende Natronlauge erforderlich, in welcher das Orthoferrihydroxydgel sich zu einer klaren und farblosen Lösung auflöst. Bei einer derart hohen OH⁻-Konzentration und hohen Temperatur unterliegen die erwähnten reaktionsfähigen Wasserstoffe einer so starken Aktivierung, daß sie den OH-Wirkgruppen der Ferrihydroxymoleküle des Gels entrissen werden und nach Loslösung (als Protone) sofort mit den OH⁻-Ionen der Natronlauge reagieren.

³⁾ Sie nehmen eine Mittelstellung zwischen Atombindung und Ionenbindung ein.

in ihrer ausgezeichneten katalytischen Wirksamkeit zum Ausdruck kommt¹⁾. Auch dabei zeigten sich individuelle Unterschiede, ganz ähnlich, wie wir sie bei der Geschwindigkeit der Silberferritbildung beobachtet hatten (Tabelle 1). Wir möchten der Kürze halber ein typisches Beispiel herausgreifen. Orthohydroxyd Nr. 1 reagiert mit Silberoxyd schneller als γ -Hydroxyd, da der Aktivitätsgrad²⁾ seiner reaktionsfähigen Wasserstoffe größer ist. So ist es auch mit der H_2O_2 -Zersetzung, welche durch γ -FeOOH bedeutend langsamer erfolgt als durch Orthohydroxyd. Da nun OH' -Ionen eine verstärkte Aktivierung der erwähnten substituierbaren Wasserstoffe bewirken, so ist auch die H_2O_2 -Zersetzung, welche auf Hydrierung beruht, im alkalischen Medium allgemein stärker³⁾ (Tabelle 4). Der Chemismus

Tabelle 4⁴⁾

Katalytische H_2O_2 -Zersetzung durch Eisen (III)-hydroxyde und -oxyde.
Einwirkungsdauer 100 Minuten, 0,2 g Substanz + 200 cm³ H_2O_2 -Lösung (etwa 0,3%),
10 cm³ H_2O_2 -Lösung = a_0 cm³ n/10-KMnO₄, $t = 20^\circ$

Lfd. Nr.	Untersuchtes Präparat	H_2O_2 -Zersetzung nach 100 Minuten: Differenz ($a_0 - 100'$)	
		Wäßr. H_2O_2 -Lösung	Alkal. H_2O_2 -Lösung (Titer 0,01 n-NaOH)
1	Orthohydroxyd (1)	19,7 - 9,0 = 10,7	19,7 - 5,5 = 14,2
2	Iso-Orthohydroxyd (4)	19,2 - 12,0 = 7,2	19,2 - 2,4 = 16,8
3	γ -Ferrihydroxyd (5)	19,7 - 18,5 = 1,2	19,7 - 15,4 = 4,3
4	Goethit (7)	19,3 - 19,3 = 0,0	19,3 - 18,9 = 0,4
5	Hydrohämätit (8) ⁵⁾	19,8 - 17,1 = 2,7	19,8 - 17,0 = 2,8
6	α -Fe ₂ O ₃ (10) gegläht ⁶⁾ . . .	19,6 - 19,6 = 0,0	19,6 - 19,2 = 0,4
7	Blindprobe (ohne Ferriverb.)	19,3 - 19,3 = 0,0	19,3 - 18,8 = 0,5

dieser im heterogenen System sich abspielenden Reaktion, die den Charakter einer Kette hat und mit der Bildung eines vorübergehend auftretenden Eisen III-peroxyds verknüpft ist, wurde schon früher ausführlich besprochen³⁾. Verfügt aber die betreffende

¹⁾ Das Orthoferrihydroxyd hat nicht nur katalytische, sondern auch peroxydative Eigenschaften. A. KRAUSE u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937), 439, 443, 1744; 71 (1938), 1033, 1296, 1763.

²⁾ Vgl. darüber auch A. KRAUSE u. Z. ERNST, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937), 1744.

³⁾ Vgl. A. KRAUSE u. D. KANIOWSKA, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936), 1982.

⁴⁾ Die Versuchstechnik vgl. bei A. KRAUSE u. D. KANIOWSKA, l. c.

⁵⁾ Enthält etwas Polyorthohydroxyd-Assoziat; vgl. darüber A. KRAUSE u. H. TORNO, l. c.

⁶⁾ Aus Orthohydroxyd (1).

Eisen III-oxyd-Wasser-Verbindung über keine aktiven Wasserstoffe, was z. B. beim „fertigen“ Goethit, beim röntgenographisch amorphen Eisen III-oxydhydrat sowie auch beim α - und γ -Ferrioxyd¹⁾ der Fall ist, so findet nur geringer oder kein H_2O_2 -Zerfall statt. Aus demselben Grunde zeigen auch Silberferrite²⁾ und Ferroferrit³⁾ sehr schwache H_2O_2 -zersetzende Wirkung, da die aktiven Wasserstoffe durch Ag bzw. durch Fe^{II} besetzt sind.

Zusammenfassung

1. Die Reaktionsfähigkeit der Eisen III-hydroxydgele ist so groß, daß sie schon bei 20° ohne Beisein von NaOH mit Ag_2O -Gel reagieren können, wobei röntgenographisch nachweisbares Silberferrit entsteht. Es können sowohl röntgenographisch amorphe als auch kristalline Eisen(III)-hydroxyde in Reaktion treten, wobei es sich um einen den Reaktionen im festen Zustand ähnlichen Vorgang handelt.

2. Selbst luftgetrocknete Ferrihydroxyde können mit Silberoxyd bzw. -hydroxyd bei Raumtemperatur reagieren.

3. Die Geschwindigkeit der Silberferritreaktion ist in Gegenwart von NaOH-Lösung größer. Unter diesen Umständen entsteht bei 20° , im Falle von Polyorthohydroxyd Nr. 2 schon nach Ablauf von 5 Minuten röntgenographisch faßbares Silberferrit.

4. Am schnellsten verläuft die Silberferritreaktion im siedenden Reaktionsgemisch. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt dabei so geschwind, daß die Unterschiede im Aktivitätsgrad der einzelnen Eisen III-hydroxyde praktisch verwischt werden, wogegen sie bei 20° gut erkennbar waren.

5. Ausgeschlossen von der Silberferritbildung können sowohl kristalline als auch amorphe Eisen III-oxyd-Wasser-Verbindungen sein, sofern ihre Moleküle keine OH-Wirkgruppen mit aktiven, austauschbaren Wasserstoffen enthalten. Näheres darüber findet man im Text.

¹⁾ Vgl. A. KRAUSE u. D. KANIOWSKA, l. c., sowie Versuche von W. KOCAY im hiesigen Institut. Über H_2O_2 -Zersetzung durch gittergestörte Ferrioxye vgl. A. KRAUSE u. H. KRACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936), 2708.

²⁾ A. KRAUSE, Z. ERNST, ST. GAWRYCH u. W. KOCAY, l. c.

³⁾ A. KRAUSE, Z. ALASZEWSKA u. Z. JANKOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 71 (1938), 1033.

6. Diese aktiven Wasserstoffe sind auch für den auf Hydrierung beruhenden H_2O_2 -Zerfall verantwortlich, welcher durch Eisen III-hydroxyde hervorgerufen wird. Letztere haben überdies noch peroxydative Eigenschaften.

7. Die Korrelation zwischen Silberferritbildung bei 20° und H_2O_2 -Zersetzung kommt besonders darin zum Ausdruck, daß nach Zugabe von NaOH zum Reaktionsgemisch die in der Außenlösung vorhandenen OH' -Ionen eine verstärkte Aktivierung der erwähnten reaktionsfähigen Wasserstoffe verursachen, wodurch sowohl die Geschwindigkeit der Silberferritbildung als auch die des H_2O_2 -Zerfalls wächst.

Posen (Polen), *Institut für anorganische Chemie der Universität.*

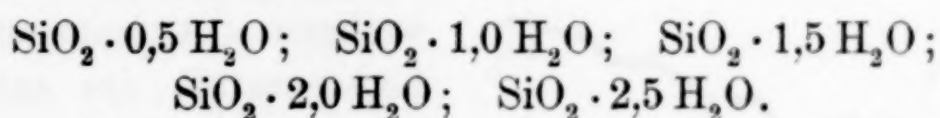
Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1938.

Zur Stabilität von Kieseloxydhydraten definierter Zusammensetzung

R. SPYCHALSKI

Mit 2 Abbildungen im Text

P. A. THIESSEN und O. KOERNER¹⁾ erhielten durch vorsichtige Hydrolyse des Äthylats der ortho-Kieselsäure $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ elektrolytfreie Kieseloxydhydrate. Unter Beibehaltung zweckmäßiger Vorsichtsmaßregeln bewiesen sie an Hand von Dampfspannungs-Wassergehaltsisothermen (p - x -Diagrammen) die Existenz folgender wohldefinierter Kieseloxydhydrate:



In der Reihe der ermittelten Kieseloxydhydrate war $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als meta-Kieselsäure bekannt und wurde von R. SCHWARTZ²⁾ sowie von W. BILTZ und E. RAHLLS³⁾ dargestellt. Die Existenz einer lange gesuchten ortho-Kieselsäure von der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vermutete bereits W. BILTZ⁴⁾; sie lag offenbar auch in den von BRINTZINGER und TROEMER⁵⁾ bearbeiteten Systemen als molekular-dispers gelöste Substanz vor. Sie erwies alle Eigenschaften einer Säure ($p_{\text{H}} = 4,7$). THIESSEN und KÖPPEN⁶⁾ realisierten ferner die Bedingungen, die es gestatteten, die einzelnen Oxydhydrate definierter Zusammensetzung isoliert zu gewinnen.

Gelegentlich einiger Untersuchungen, welche ich im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen unter der Leitung

¹⁾ P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929), 115; **182** (1929), 343.

²⁾ R. SCHWARTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 2265.

³⁾ W. BILTZ u. E. RAHLLS, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 273.

⁴⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 279.

⁵⁾ H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929), 240.

⁶⁾ P. A. THIESSEN u. R. KÖPPEN, Z. anorg. allg. Chem. **189** (1930), 113.

von Prof. THIESSEN an Kieseloxydhydraten begonnen habe, kann ich einiges über das Stabilitätsproblem der untersuchten Kieseloxydhydrate berichten.

Ich isolierte nämlich nach üblicher Weise (vgl. P. A. THIESSEN und Mitarbeiter, l. c.) die einzelnen, oben erwähnten Kieseloxydhydrate. Es wurde von mir eine Apparatur benutzt und nach einer Methode gearbeitet, welche bereits von THIESSEN und KÖPPEN (l. c.) in allen Einzelheiten beschrieben wurde.

Zur präparativen Darstellung der einzelnen Hydrate. Von dem Präparat, aus welchem ich die betreffenden Hydrate isoliert gewinnen wollte, stellte ich zunächst den Verlauf des gesamten p - x -Diagramms fest. Den Abbau eines anderen Anteils der gleichen Sub-

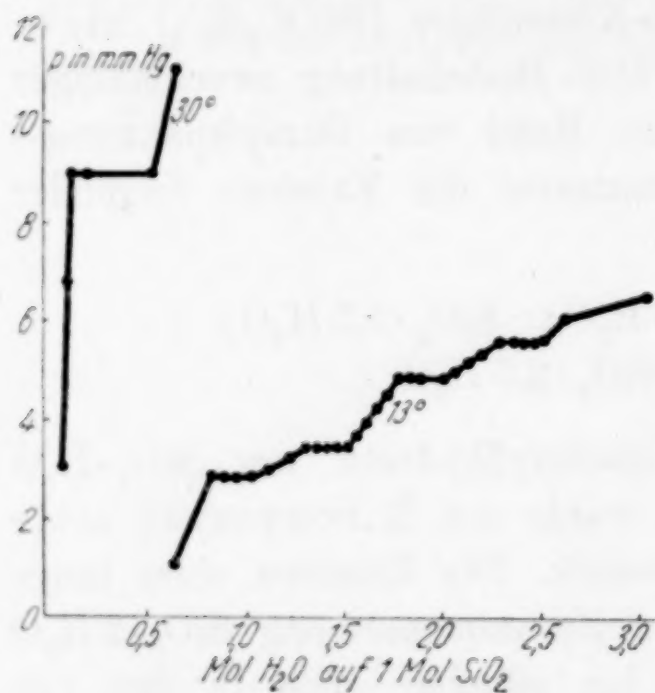


Abb. 1. Entwässerungsverlauf eines 8 Monate alten Kieseloxydhydrats

stanz verfolgte ich dann auf Grund des p - x -Diagramms und führte ihn bis zu dem Hydrat durch, das ich gewinnen wollte. Ich entnahm sodann, am jeweiligen Anfangspunkt der Existenzstufe des entsprechenden Kieseloxydhydrats angelangt, bestimmte Mengen aus dem Substanzgefäß und brachte sie in Platinschalen unter Goldkühler-Wasser. In der Weise erhielt ich die oben erwähnten Kieseloxydhydrate und ein Diagramm, welches in Abb. 1 dargestellt ist.

Wie ersichtlich, können $\text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot 2,0 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2 \cdot 1,0 \text{H}_2\text{O}$ bei einer Temperatur von 13° erhalten werden, die Darstellung des $\text{SiO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ benötigt eine Temperatur von 30° . Die auf p - x -Diagramm (Abb. 1) sichtbaren Stufen treten sehr deutlich hervor und erstrecken sich ungefähr bis zur Mitte des Weges, welcher zum nächsten Oxydhydrat führt. Die Breite der Stufen könnte man als ein Stabilitätsmaß der betreffenden Oxydhydrate annehmen; sie bedingt auch die Tatsache, daß kein Gemisch, sondern ohne besondere Schwierigkeiten reine, einzeln dargestellte Kieseloxydhydrate erhalten werden können.

In Tabelle 1 sind die Löslichkeitsdaten der so präparierten Kieseloxydhydrate (2 Versuchsreihen) zusammengestellt. Bestimmte

Volumen der filtrierten Oxyhydratlösungen wurden in Platinschalen abgedampft und gewogen. Die Löslichkeitsresultate darf man zunächst nur als orientierende ansehen.

Tabelle 1

Die Löslichkeit definierter Kieseloxhydhydrate in Wasser.
Temperatur 18—22° C

	10 ⁻⁴ Mol im Liter	10 ⁻⁴ Mol im Liter
SiO ₂ ·2,5 H ₂ O . . .	3,29	2,50
SiO ₂ ·2,0 H ₂ O . . .	8,50	6,28
SiO ₂ ·1,5 H ₂ O . . .	9,65	—
SiO ₂ ·1,0 H ₂ O . . .	10,16	—
SiO ₂ ·0,5 H ₂ O . . .	19,21	20,17

Sie lassen jedoch deutlich erkennen, daß mit abnehmendem Wassergehalt der einzelnen Hydrate die Löslichkeit erheblich steigt.

Die präparative Isolierung der einzelnen Kieseloxhydhydrate wiederholte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Poznań (Vorstand: Prof. Dr. A. GAŁECKI) an demselben Material, welches ein Alter von 10 Monaten erreicht hatte. Es wurde ein *p-x*-Diagramm aufgenommen, welches Abb. 2 darstellt. Es entspricht dem vor 8 Monaten erhaltenen Diagramm. Die Breite der Stufen,

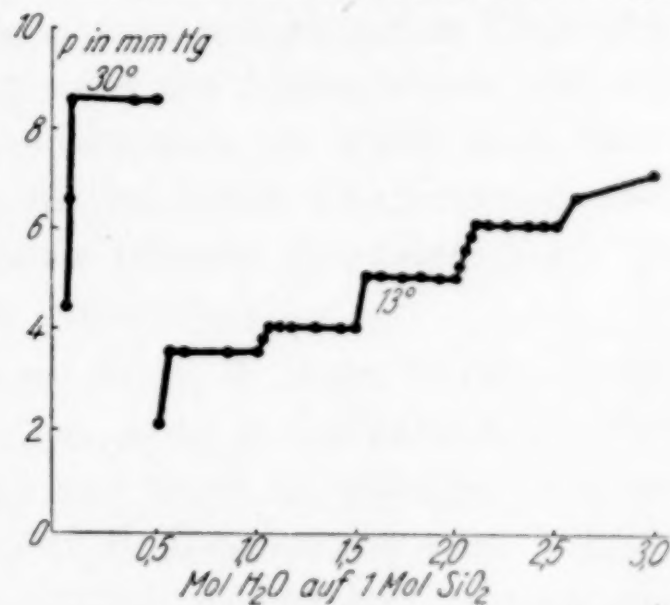


Abb. 2. Entwässerungsverlauf eines 16 Monate alten Kieseloxhydhydrats

welche die Existenz der einzelnen Kieseloxhydhydrate angeben, ist jedoch bedeutend gewachsen. Die Knickpunkte der aufeinanderfolgenden Stufen fallen beinahe zusammen (sie sind voneinander um 0,1—0,05 Mol H₂O entfernt). Die im Vergleich zum jüngeren Material (Abb. 1) stark vergrößerte Breite der Existenzstufen der Kieseloxhydhydrate spricht für ihre größere Stabilität und zunehmende Gleichteiligkeit mit dem Altern.

Die Methode von P. A. THIESSEN, durch Hydrolyse der betreffenden Äthylate von vornherein elektrolytfreie und langsam alternde Gele zu erhalten, wird zur präparativen Darstellung einzelner, definierter Oxyhydrate besonders geeignet sein.

Anmerkungen: Das Kieselsäureoxydhydrat erhielt ich von Herrn Dr. KOERNER. Es wurde von ihm am 17. Dezember 1929 hergestellt. Die Isolierung der einzelnen Hydrate nahm ich von Mitte Juli 1930 bis Mitte August 1930 in Göttingen vor. In Poznań wiederholte ich die Isolierung im Mai 1931.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN für die Freundlichkeit zu danken, das Material zu den Untersuchungen zur Verfügung gestellt zu haben.

Warschau.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1938.

Methoden, die Bildungswärmen der Oxyde stark reduzierender Elemente zu bestimmen

Von W. A. ROTH, ERIKA BÖRGER und H. SIEMONSEN

Arbeitet man mit reinen Substanzen unter Vermeidung systematischer Fehler, namentlich bei der Eichung, so sind die höchsten Wärmetönungen von vornherein die wahrscheinlichsten. Bilden sich bei tiefer Temperatur instabile Oxyde (vgl. die Arbeiten von FRICKE, HÜTTIG und Schülern), so fällt die Bildungswärme (B.-W.) zu niedrig aus. Treten bei der Oxydation eines stark reduzierenden Elementes Nebenreaktionen mit der Unterlage oder der Hilfssubstanz auf, wie wir beim Bor und Aluminium beobachteten, so erhält man ebenfalls zu niedrige Werte; höchstens die bei hohen Temperaturen aber verhältnismäßig seltene Bildung einer höheren Oxydstufe kann die B.-W. zu etwas zu hohen Werten verschieben.

Im Prinzip hat man zwei Wege, die B.-W. eines Oxydes zu bestimmen: Den direkten der Oxydation, meist in der kalorimetrischen Bombe, und den indirekten, Metall und Oxyd im gleichen Lösungsmittel, meist einer Säure, zu gleicher Endkonzentration zu lösen.

Beim Oxydieren edler oder halbedler Metalle gibt es noch eine dritte Methode: Die Reduktion des Oxydes durch Wasserstoff nach der Formel: $[MeO] + (H_2) = [Me] + H_2O$. Die Temperatur, bei der die Reaktion glatt verläuft, hängt von der Edelkeit des Metalles ab.

Die Reaktion ist unseres Wissens in den letzten Jahren nur von zwei Forschern benutzt worden¹⁾. VON WARTENBERG und WERTH ließen auf 400° erhitztes $[CuO]$ in ein mit Wasserstoff gefülltes Kalorimeter fallen und bestimmten in dem mit Luft gefüllten Kalorimeter die durch das heiße $[CuO]$ eingebrachte Wärmemenge. L. WÖHLER und JOCHUM erhitzten die Oxyde elektrisch in einer Wasserstoffatmosphäre so hoch, daß Reduktion eintrat. Die Werte differieren erheblich, für $[Cu] + \frac{1}{2}(O_2)$ fanden v. WARTENBERG und WERTH + 38,5 kcal, WÖHLER und JOCHUM 33,0 kcal. BILTZ maß mit seinen

¹⁾ Literaturangaben vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl.

Schülern die B.-W. nach der Lösungsmethode unter Verwendung von bromhaltiger Bromwasserstofflösung. Sie maßen bei 90°. Die auf 20° umgerechnete Wärmetönung (36,4 kcal) ist etwas kleiner als v. WARTENBERG's Resultat. Mit einer kleineren B.-W. von HBr, die durch unsere noch nicht in extenso veröffentlichten Versuche wahrscheinlich gemacht ist, nähert sich die Zahl von W. BILTZ derjenigen von v. WARTENBERG. Der Anwendungsbereich der Reduktionsmethode ist beschränkt. Daß eine direkte kalorimetrische Bestimmung der Oxydationswärme den aus Gleichgewichten ($[\text{MeO}] + [\text{H}_2]$ oder (CO)) bei hoher Temperatur nach der Reaktionsisochore abgeleiteten Werten überlegen ist, bedarf wohl kaum mehr einer Diskussion¹⁾.

Die Differenzbestimmung aus Lösungswärmen ist an sich oft bequemer als die direkte Oxydation. Aber die stabilsten, bei hoher Temperatur entstandenen Oxyde lösen sich nur langsam oder gar nicht in den üblichen Lösungsmitteln auf; Beispiele dafür sind $[\text{Al}_2\text{O}_3]_a$, $[\text{SiO}_2]_{\text{Quarz}}$, $[\text{BeO}]$. Die leichter löslichen Oxyde sind energiereicher als die durch direkte Oxydation bei hohen Temperaturen entstandenen. Die indirekte Methode liefert daher oft zu niedrige Werte für die B.-W. des Oxydes.

Der direkte Weg ist also aus verschiedenen Gründen vorzuziehen, aber auch er hat seine Klippen. Um die Gitterenergie und den hemmenden Einfluß der dünnen Oxydhaut zu überwinden, muß man das Element „reizen“, was am sichersten durch lokale oder totale Erhitzung auf hohe Temperatur geschieht.

Der ideale Weg ist lokale Beheizung durch einen mit Joule-Wärme erhitzten Draht aus dem zu oxydierenden Metall. Das ist nicht immer möglich. Zündet man elektrisch mit einem Draht aus einem edleren Metall, so muß die Menge und die Wertigkeitsstufe des entstandenen Oxydes genau bestimmt werden; die zum Erhitzen aufgewendete Joule-Wärme ist nicht immer sicher zu messen.

Vielfach hat man daher mit Hilfssubstanzen von hoher, aber genau bekannter Verbrennungswärme gearbeitet. In unserem Institut haben sich Paraffinöl und Vaseline oftmals als Hilfssubstanzen bewährt; doch mußte jedesmal die Versuchsanordnung ausprobiert werden, um eine möglichst hohe „Verbrennungsquote“ und ein

¹⁾ W. A. ROTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 112; z. B. B.-W. von FeO: alte, kalorimetrisch bestimmte Werte 60—68 kcal, neue 64,2, 64,3, 64,6 kcal, aus Gleichgewichten 63,8—65,3 kcal.

günstiges Verhältnis von gesuchter und gesamter Wärmetönung zu erhalten.

Bei stark reduzierenden Elementen traten mitunter Fehlschläge auf.

Die in der Literatur angegebenen B.-W. von $[\text{BeO}]$ schwanken auffallend, wie die folgende Tabelle 1 erweist:

Tabelle 1

Autor	Jahreszahl	kcal/Mol	Methode
COPEAUX u. PHILIPPS	1920	131,1	indirekt
MIELENZ u. V. WARTENBERG .	1921	$135,9 \pm 1,2$	direkt ohne Paraffinöl
COPEAUX u. PHILIPPS	1923	130,2	indirekt
MOOSE u. PARR	1924	134,2	direkt ohne Paraffinöl
MATIGNON u. MARCHAL	1926	$137,4-140,2$	indirekt
ROTH u. BECKER	1929	135	direkt mit Paraffinöl
ROTH u. BÜCHNER	1929	137,6	indirekt
NEUMANN, KRÖGER u. KUNZ .	1934	$145,3 \pm 0,2$	direkt ohne Paraffinöl

Als beste Werte angenommen:

I.C.T.	141
ROTH	135
BICHOWSKY-ROSSINI	135,0

Da Be — bis auf Wasserstoff — dasjenige Element ist, das bei der Oxydation pro Gramm die größte Wärmetönung ergibt, mögen manche von den älteren Werten durch Unreinheit des Metalles zu niedrig ausgefallen sein. Aber auch die mit reinem Be (meist von Siemens und Halske) erhaltenen Werte schwanken stark. Auffallend ist, daß der höchste Wert ohne Verwendung einer organischen Hilfs- substanz gefunden ist. Die Vermutung lag also nahe, daß das Paraffinöl unter dem Einfluß des bei hoher Temperatur außerordentlich stark reduzierenden Berylliums nicht vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannte, man daher durch Subtraktion einer zu großen, für vollständige Verbrennung geltenden Korrektur einen zu niedrigen Wert für die B.-W. fand.

Wir betrachteten den von NEUMANN, KRÖGER und KUNZ gefundenen Wert als den bisher wahrscheinlichsten Minimalwert. Und unsere Vermutung erwies sich als richtig.

Bei der Bestimmung der B.-W. von B_2O_3 ¹⁾ konnten wir sicher eine sekundäre Reaktion zwischen Bor und Paraffinöl feststellen, die weniger Wärme entwickelte als die Bildung von B_2O_3 . Oxydations- gut und Hilfssubstanz mußten also räumlich getrennt werden, was

¹⁾ W. A. ROTH u. E. BÖRGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 70 (1937), 48.

nach der „Pythia-Methode“ gelang (zwei Schälchen, in der unteren das Paraffinöl, darüber auf einem Platindreifuß ein Schälchen mit Bor; durch die Erhitzung von unten wurde das Bor ohne Störungen zur Reaktion gebracht).

Wir haben die Pythia-Methode auch auf Beryllium angewendet mit dem Erfolg, daß wir höhere und weniger streuende Werte erhielten als früher, wie Tabelle 2 erweist.

Uns stand so reines Beryllium von der Degussa zur Verfügung, daß eine Korrektur für Verunreinigungen überflüssig war. Der dünne Überzug von Oxyd machte nichts aus, da wir den Gewichtszuwachs bestimmten und auf 16 g Sauerstoffzunahme umrechneten.

Der Degussa möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung des kostbaren Materials danken.

V₂A-Bombe von $\frac{1}{3}$ Liter Inhalt, 36 at (O₂), Schälchen aus BeO oder mit BeO ausgekleidetes Quarzschälchen; 1 cm³ sentina; Zündung mit Pt-Draht und Baumwollfädchen. Wasserwert etwa 2673—2674, je nach dem Gewicht des Schälchens. Temp. etwa 20°. Verbrennungswärme des Paraffins 11002 ± 3 cal/g.

Tabelle 2

cal	cal für BeO	Sauerstoff- zunahme	B.-W. von BeO	Verbrennungs- quote in %
5545, ₃	2352, ₄	0,2559	147,1	93,7
5541, ₆	2549, ₃	0,2745	148,6	92,8
4502, ₆	2025, ₆	0,2225	145,7	94,3

Die nicht unerhebliche Streuung der Resultate hat ihre Ursache in der Unsicherheit der recht geringen Gewichtszunahme.

Die Temperatur stieg bei den Versuchen so hoch, daß das Schälchen aus [BeO] schmolz (Schmelzpunkt 2400°); ein Teil des BeO sublimierte an die Bombenwand. In der sentina fand sich kein Be. Das BeO schloß kleine Mengen nicht oxydiertes Metall ein, die wegen der Unlöslichkeit des Oxydes nicht bestimmt werden konnten. Da bei diesen Versuchen nur 45% des Gesamtumsatzes für die B.-W. von BeO übrig blieben, versuchten wir die Methodik zu vereinfachen, den Ballast an Korrekturen zu verkleinern. Das gelang auf überraschend einfache Weise: Wir schlugen das Metall in zwei Blättchen von Cellophan ein (Verbrennungswärme pro Gramm 3665 cal) und bestimmten die Gewichtszunahme. Da nur etwa 20 mg Cellophan benötigt wurden, fällt der minimale Aschengehalt der Hilfssubstanz vollkommen in die Versuchsfehler.

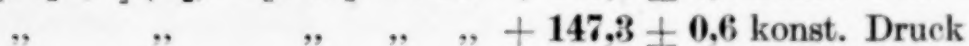
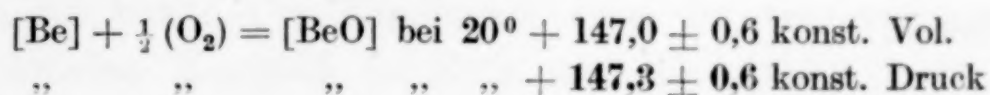
Wir verwandten ein Berylliumpräparat von Heraeus mit genauer Analyse. Wir danken der Firma W. C. Heraeus, Vakuumschmelze, bestens für die Unterstützung unserer Arbeit.

Nach Anbringung aller Korrekturen für die geringen Beimengungen stellte sich das Resultat folgendermaßen dar:

cal	für unreines Be	für reines Be	Sauerstoff- zunahme	B.-W. von BeO
1319,7	1208,7	1200,9	0,13125	146,8

Der Endwert ist innerhalb der durch die Wägung verursachten Versuchsfehler mit den früheren identisch.

Das Endresultat ist also:



Der Wert ist erheblich höher als der bisherige Maximalwert und etwa 10% höher als der bisher von uns für den wahrscheinlichsten gehaltenen.

Die einfache und für das Verhältnis von gesuchter und gesamter Wärmetönung überraschend günstige Cellophanmethode erprobten wir auch an zwei Zirkonpräparaten, einem ganz reinen Zirkon, das uns Philipps Glühlampenfabrik früher freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, und einem weniger reinen Präparat von Degussa, dessen Analyse uns zur Verfügung stand bis auf einen nicht genau bestimmten Gehalt an Wasserstoff. Für das Eindhovener Zirkon hatten G. BECKER und ROTH 258,1 kcal, NEUMANN, KRÖGER und KUNZ 258,2 kcal gefunden. In Braunschweig war mit der Paraffinölmethode, in Breslau mit Ni-Drahtzündung gearbeitet worden; die Resultate sind fast identisch, so daß man annehmen kann, daß keine Nebenreaktion auftrat. Mit der Cellophanmethode fanden wir für das ganz reine Zirkon

cal	cal für ZrO_2	Sauerstoffzunahme	B.-W. ZrO_2
731,4	628,3	0,07770	258,8

Der wahrscheinlichste Wert dürfte $258,3 \pm 0,3$ kcal bei 20° sein.

Die Cellophanmethode bewährte sich also auch hier. Das etwas wasserstoffhaltige, durch Elektrolyse dargestellte Präparat der Degussa ergab, wenn man den Wasserstoffgehalt vernachlässigte, 269,9 kcal, also einen zu hohen Wert; nahm man 1% Wasserstoff an und setzte den von SIEVERTS, GOTTA und HALBERSTADT

gemessenen Wert für die B.-W. von „ZrH₂“ mit + 40,5 kcal ein, so erhielt man 256,6 kcal. Also wird der Wasserstoffgehalt 0,9% betragen haben. Die „Pythia-Methode“ mit Trennung von Hilfs- substanz und Verbrennungsgut und die Cellophanmethode soll von dem einen von uns nach seiner Emeritierung in Freiburg i. Br. weiter erprobt werden. Vielleicht lassen sich dann noch sicherere Werte für die B.-W. von [Al₂O₃], [ZnO], [CdO], [TiO₂] angeben, wo die bisherigen Zahlen unbegründete, zum Teil starke Schwankungen aufweisen. Aber auch die B.-W. anderer Oxyde müssen nachgeprüft werden, denn die Zahl der auf 1‰ sicheren Werte ist kleiner, als man gemeinhin annimmt.

Braunschweig, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

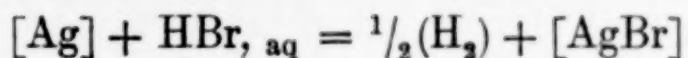
Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1938.

Notiz über die Bildungswärme von (HBr)

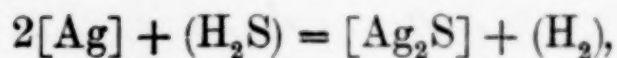
Von W. A. ROTH und ERIKA BÖRGER

Die Bildungswärme (B.-W.) von gasförmigem Bromwasserstoff aus Wasserstoff und flüssigem Brom hatten THOMSEN und BERTHELOT zu etwa + 8,5 kcal gefunden, allerdings auf großen Umwegen. Wir maßen etwas direkter und fanden einen erheblich kleineren Wert (etwa + 3,5 kcal). Die Ergebnisse trug der eine von uns auf dem internationalen Kongreß in Rom vor; die Arbeit erscheint später in den Kongreßberichten.

Wenn die alte Zahl von etwa + 8,5 kcal richtig wär, würde die Reaktion



endotherm sein, denn die B.-W. von $[\text{AgBr}]$ ist + 23,7 kcal und die B.-W. von HBr_{aq} nach THOMSEN und BERTHELOT + 28,5 kcal. Eine endotherme chemische Umsetzung bei Zimmertemperatur ist thermodynamisch im höchsten Grade unwahrscheinlich. Die analoge Reaktion:



war nach den Bestimmungen von THOMSEN und BERTHELOT endotherm, während moderne Messungen ergaben, daß die B.-W. von $[\text{Ag}_2\text{S}]$ größer ist als die von (H_2S) . —

Ein qualitativer Versuch, ob fein verteiltes Silber in verdünnter Bromwasserstoffsäurelösung sich mit Silberbromid überzieht, also an Gewicht zunimmt, konnte zwischen dem alten und dem neuen Wert für die B.-W. von HBr entscheiden. Reinste Silberwolfe von Heraeus nahm in reiner 0,25 n-HBr-Lösung im Verlauf von drei Stunden um mehrere Milligramm zu; also mußte der alte hohe Wert für die B.-W. von HBr falsch sein. Wir versuchten, die Wärmetönung der Reaktion zwischen Silber und HBr-Lösung zu messen, kamen aber infolge von analytischen Schwierigkeiten nicht zum Ziel. Wir verwandten das gleiche Zwillingskalorimeter mit 25 Thermoelementen, das zur Messung der B.-W. der Silberhaloide und der Lösungswärmen

der Halogenwasserstoffsäuren gedient hatte¹⁾. 1 cm Ausschlag entsprach etwa 0,7 cal. Wir fanden eine kleine, aber sicher vorhandene Wärmeentwicklung, doch war weder die Gewichtszunahme des fein verteilten Silbers, noch die Abnahme des Titers der HBr-Lösung genau zu bestimmen.

Da die Lösungswärme von (HBr) in der von uns angewandten Konzentration ziemlich genau + 20,0 kcal ist und die B.-W. von [AgBr] + 23,7 kcal. folgt aus unserer qualitativen Beobachtung, daß die B.-W. von (HBr) etwas kleiner als + 3,7 kcal sein muß. Da wir auf einem Umwege etwa + 3,5 kcal fanden, scheint uns der niedrige Wert der B.-W. sichergestellt zu sein.

Da die B.-W. von [AgJ] und die Lösungswärme von (HJ) durch neue Bestimmungen gut bekannt sind und Silber mit verdünnter Jodwasserstoffsäure deutlich reagiert, wäre hier ein neuer Weg gegeben, die B.-W. von (HJ) zu messen, was uns leider z. Zt. nicht möglich ist.

¹⁾ A. BERTRAM u. W. A. ROTH, Z. physik. Chem. Abt. A 178 (1937), 227 bis 238. — W. A. ROTH u. A. BERTRAM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43 (1937), 376—378.

Braunschweig, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1938.